

Termodinámica

Fernando E. Prieto



INDICE

1. INTRODUCCION	7
2. DEFINICIONES FUNDAMENTALES	9
3. EQUILIBRIO TERMICO Y LA LEY CERO	12
4. TEMPERATURA Y TERMOMETROS	17
5. ESCALAS DE TEMPERATURA	21
6. DILATACION Y LEYES DE LOS GASES	27
7. TRABAJO Y ENERGIA INTERNA	35
8. CALOR Y CONSERVACION DE LA ENERGIA	46
9. CALORIMETRIA	51
10. PROCESOS	56
11. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA	62
12. CAMBIOS DE FASE	69
13. PROPAGACION DEL CALOR	71
Cuestionario	73

1. INTRODUCCION

Los éxitos alcanzados en la descripción de un gran número de fenómenos físicos mediante el uso de la mecánica podrían hacer pensar, si se procede a la ligera, que esta rama de la física es suficiente para hacer la descripción de cualquier fenómeno físico. No es difícil darse cuenta, sin embargo, de que hay algunos fenómenos que no pueden describirse, o que no se entienden, si uno se limita exclusivamente a usar los métodos y conceptos de la mecánica.

Considérese, por ejemplo, el hecho de que una pelota que se suelta desde una cierta altura puede rebotar muchas veces en el suelo, pero que en cada rebote va perdiendo altura, hasta que finalmente queda en reposo al nivel del suelo. Considérese, también, lo que ocurre cuando se golpea repetidas veces una placa metálica con un martillo, en cada golpe, el martillo, que estaba en movimiento, se detiene bruscamente. En ambos casos podemos preguntarnos qué ha ocurrido con la energía total, entendida como la suma de las energías cinética y potencial, pues la energía cinética del movimiento ha desaparecido, sin que haya un cambio en la energía potencial o en el movimiento de otro cuerpo que nos asegure la conservación de la energía en términos exclusivamente mecánicos.

Lo anterior hace ver que la mecánica no lo es todo y que, no obstante sus indiscutibles éxitos, sólo puede dar una descripción parcial e incompleta de los fenómenos naturales. La búsqueda de una explicación para los resultados experimentales citados anteriormente, y para muchos otros semejantes, nos conduce al estudio de los llamados fenómenos térmicos y a la introducción de una nueva rama de la física, a la que llamaremos calor o, más correctamente, termodinámica.

2. DEFINICIONES FUNDAMENTALES

Aún cuando nuestro propósito es solamente el de hacer una breve introducción al estudio de los fenómenos térmicos, es conveniente proceder de un modo sistemático y definir algunos de los conceptos fundamentales o, dicho de otra manera, comenzar a introducir el lenguaje de la termodinámica.

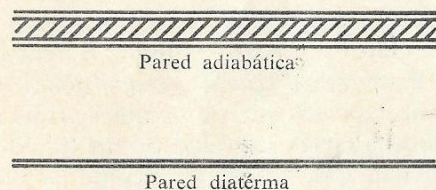
Como en cualquier otra rama de la física, comenzaremos por aislar la porción del universo que nos interesa, y que será objeto de nuestro estudio. A esta porción del universo la llamaremos *sistema termodinámico*, o simplemente *sistema*. Es claro que ya sea que se trate de un trozo de metal, de una cierta cantidad de un líquido contenido en un recipiente, o de un gas encerrado en un recipiente cilíndrico con un émbolo, en todos los casos la selección del sistema la hace arbitrariamente el observador. Es inmediato, también, que la idea de aislar una porción del universo lleva implícito el concepto de *frontera*, o sea, lo que separa al sistema del resto del universo. Esta frontera puede ser real, como lo son las paredes de un recipiente que contiene a un líquido o a un gas, o bien puede ser imaginaria, y consistir solamente de la superficie geométrica que encierra un cierto volumen.

Una vez seleccionado el sistema que será objeto de nuestro estudio, el paso siguiente consiste en escoger el modo más adecuado para hacer la descripción de su condición física. Se puede determinar, por ejemplo, la composición química del sistema, y medir su volumen y la presión que ejerce sobre las paredes del recipiente que lo contiene. Estos son sólo algunos ejemplos de las llamadas *propiedades o variables termodinámicas*, que son las que se usan para hacer la citada descripción. Más aún, cuando

las propiedades de un sistema permanecen constantes, o sea, cuando no cambian con el tiempo, el conjunto de valores de esas propiedades o variables termodinámicas, define un *estado* del sistema o, para ser más precisos, un *estado de equilibrio* del sistema.

La observación experimental del comportamiento de un sistema dado, muestra que éste puede ser afectado por "el resto del universo" o, por lo menos, por aquellos objetos que se encuentran en su cercanía. Al conjunto de sistemas que pueden interactuar con el sistema en estudio y alterar su estado, lo llamaremos *vecindad* o *alrededores* del sistema. El que un sistema sea o no afectado por su vecindad depende del tipo de frontera que los separa. A este

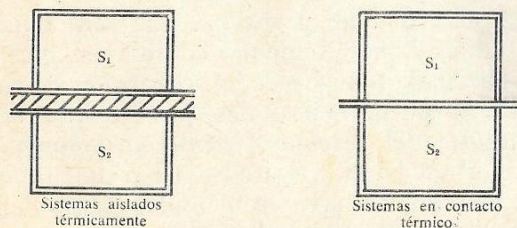
Figura 1



Diferentes tipos de paredes

respecto podemos distinguir tres tipos de paredes: una *pared aislante* es aquella que no permite interacción alguna entre el sistema y sus alrededores; es claro que un sistema encerrado por una pared aislante permanecerá indefinidamente en el mismo estado. Una *pared adiabá-*

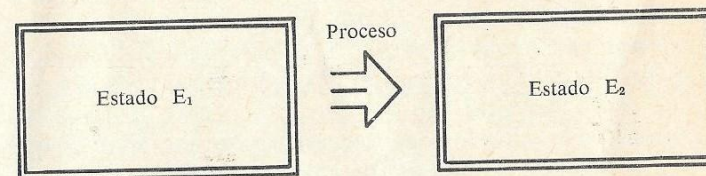
Figura 2



El tipo de pared determina el aislamiento o el contacto térmico entre dos sistemas.

tica es aquella que permite sólo interacciones de tipo mecánico entre el sistema y su vecindad. También puede decirse que una pared adiabática es aquella que impide cualquier tipo de interacción por medios no mecánicos o, como se verá más adelante, que impide el intercambio de calor entre el sistema y sus alrededores. Finalmente, una *pared diatérmica* es aquella que no es adiabática, o sea, que permite interacciones de cualquier tipo —mecánico o no mecánico— entre el sistema y su vecindad. Cuando dos sistemas están separados por una pared diatérmica, diremos que se encuentran en *contacto térmico*. Es obvio que

Figura 3



La consecuencia de un proceso es un cambio en el estado de un sistema.

si un sistema está limitado por una pared diatérmica, dicho sistema se encuentra en contacto térmico con sus alrededores. Es inmediato, también, que una frontera imaginaria es siempre una pared diatérmica. Cuando un sistema es afectado por sus alrededores y la interacción tiene como consecuencia un cambio en el estado del sistema, diremos que se ha efectuado un *proceso*.

3. EQUILIBRIO TERMICO Y LA LEY CERO

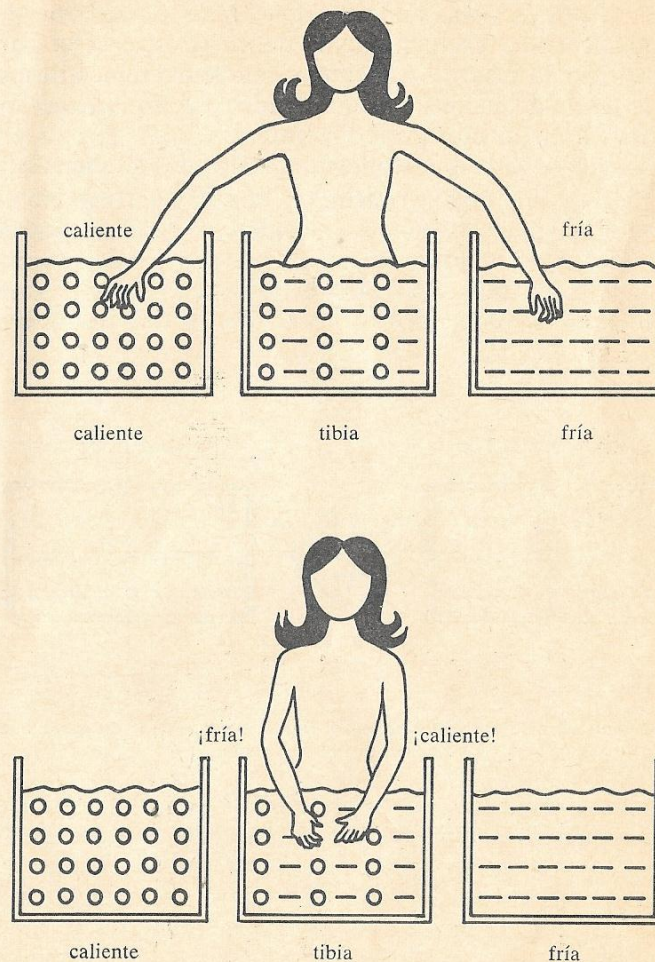
Volvamos ahora al ejemplo del trozo de metal que se golpea con un martillo, citado en la introducción. Es cierto que en cada golpe la energía cinética del martillo ha desaparecido y que, aparentemente, nos encontramos frente a una violación de la ley de la conservación de la energía. Pero también es cierto que puede notarse un "calentamiento" del trozo de metal, especialmente si los golpes son muchos y muy frecuentes. Más adelante veremos que es en este calentamiento donde se encuentra la clave del enigma, pero para esto es necesario precisar bien lo que se entiende por calentamiento (o enfriamiento, en su caso) de un sistema.

La noción de lo frío y de lo caliente la adquirimos por medio de nuestros sentidos. En efecto, basta tomar un objeto con la mano para poder decir que está frío o que está caliente. Nuestra habilidad para distinguir lo frío y lo caliente nos permite distinguir de inmediato cuando un sistema se encuentra más caliente que otro y esto hace posible, en principio, establecer una graduación en el calentamiento de una colección de sistemas, colocándolos de tal manera que el segundo esté más caliente que el primero, el tercero más caliente que el segundo, y así sucesivamente.

El procedimiento que acabamos de describir es, sin embargo, demasiado rudimentario, y en tanto que depende exclusivamente de nuestros sentidos puede generar situaciones paradójicas. Para demostrar la imperfección y limitaciones de nuestros sentidos a este respecto, hagamos el experimento siguiente: Tomamos tres recipientes y llenamos el primero con agua fría, el segundo con agua tibia y el tercero con agua caliente. Introducimos ahora la

mano izquierda en el agua fría y la derecha en el agua caliente. Después de un tiempo más o menos corto saca-

Figura 4

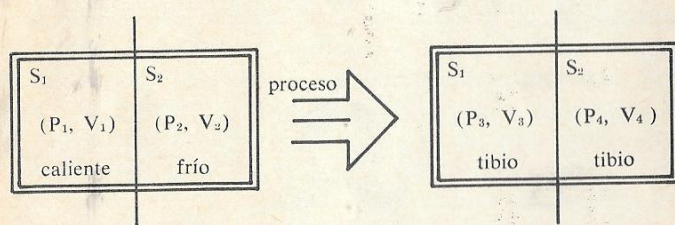


La sensación de frío o caliente es relativa.

mos la mano izquierda del agua fría, la derecha del agua caliente y las introducimos al mismo tiempo en el segundo recipiente. Nos encontraremos, así, frente a una paradoja. Si creemos a nuestra mano izquierda, diremos que el agua del segundo recipiente está caliente, en tanto que si creemos a nuestra mano derecha diremos, por el contrario, que esa misma agua está fría. Esto hace ver que no podemos depender exclusivamente de nuestros sentidos para cuantificar lo frío o lo caliente, y que si queremos formular la teoría del calor de un modo más preciso es necesario recurrir a algún otro procedimiento.

Cuando se ponen en contacto térmico dos sistemas cualesquiera, se observa, en general, que hay un cambio en el estado de ambos sistemas. Considérese, para ser más específicos, el ejemplo de un recipiente que contiene vapor de agua muy caliente, y otro lleno de aire "fresco"; ambos recipientes deberán estar provistos de sus respectivos

Figura 5



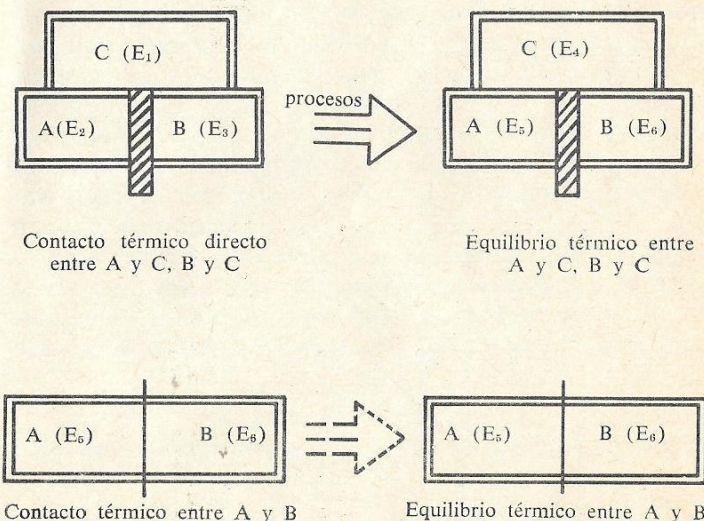
El contacto térmico entre dos sistemas produce en general un cambio en el estado de ambos sistemas.

manómetros para medir la presión. Al poner en contacto térmico ambos recipientes y aislarlos térmicamente de su vecindad, se observa que la presión de ambos sistemas comienza a cambiar, pero que después de un tiempo más o menos largo la lectura en los dos manómetros se mantiene prácticamente constante, lo cual puede tomarse como un indicio de que cada uno de los sistemas se encuentra nuevamente en un estado de equilibrio. Este es sólo

un ejemplo de una condición física que se presenta con mucha frecuencia, y que es de extraordinaria importancia en termodinámica. Diremos que dos sistemas se encuentran en *equilibrio térmico* si al ponerlos en contacto térmico no se cambian las propiedades de ninguno de los dos sistemas. Cuídese de no confundir el equilibrio térmico con el estado de equilibrio. Este último se refiere a un sólo sistema, en tanto que el equilibrio térmico requiere de *dos* sistemas en contacto térmico.

Examinemos ahora un experimento ligeramente más complicado. Sean dos sistemas A y B *aislados adiabáticamente* uno del otro, o sea, separados por una pared adiabática, pero en contacto térmico ambos con un tercer sistema C. Se observará, en general, un cambio en el estado de los tres sistemas, pero después de un cierto tiempo, los tres sistemas alcanzarán de nuevo un estado de equilibrio. De acuerdo con nuestra definición, diremos

Figura 6



Contacto térmico directo
entre A y C, B y C

Equilibrio térmico entre
A y C, B y C

Contacto térmico entre A y B

Equilibrio térmico entre A y B

Equilibrio térmico entre tres sistemas.

que A y C se encuentran en equilibrio térmico y que lo mismo ocurre con B y C. Si quitamos ahora la pared adiabática que separa A de B, y los ponemos en contacto térmico, encontraremos que estos sistemas se encuentran también en equilibrio térmico. Dicho en otras palabras: el hecho de que A y B se encuentren separadamente en equilibrio térmico con C, implica, además, que A y B se encuentran en equilibrio térmico entre sí. El resultado de este experimento se generaliza en lo que se acostumbra llamar *ley cero de la termodinámica*, la cual puede enunciarse en la forma siguiente:

LEY CERO DE LA TERMODINAMICA. *Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercer sistema se encuentran en equilibrio térmico entre sí.*

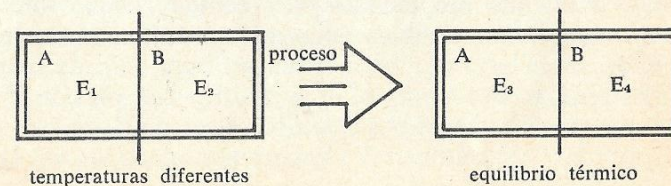
4. TEMPERATURA Y TERMOMETROS

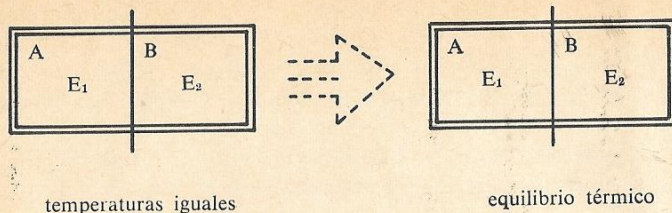
Hasta ahora hemos manejado los términos “frío” y “caliente” como conceptos intuitivos y percepciones sensoriales, pero si pretendemos formular la teoría del calor de un modo más preciso, es necesario cuantificar de alguna manera lo frío y lo caliente. Usaremos, para este propósito, el concepto de equilibrio térmico y la ley cero de la termodinámica, discutidos en la sección anterior.

Si el equilibrio térmico entre dos sistemas fuera un fenómeno accidental y aislado, este concepto, que ya hemos dicho es de extraordinaria importancia en termodinámica, no pasaría de ser una simple curiosidad. Ocurre, sin embargo, que todos los objetos de la naturaleza presentan una tendencia al equilibrio, y que siempre que dos sistemas se ponen en contacto térmico alcanzan, en un tiempo corto o largo, el equilibrio térmico. En un intento para caracterizar la condición física de equilibrio térmico, diremos que ese equilibrio se debe al hecho de que los dos sistemas tienen una propiedad en común la que llamaremos *temperatura*.

Para ser aún más explícitos, introduciremos el concepto de temperatura de un modo operacional, en la forma siguiente: Cuando dos sistemas se encuentran en equilibrio térmico tienen la *misma temperatura* y cuando no se

Figura 7





El equilibrio o desequilibrio térmico entre dos sistemas determina si sus temperaturas son iguales o diferentes.

encuentran en equilibrio térmico tienen *temperaturas diferentes*. Recíprocamente, si dos sistemas tienen temperaturas iguales se encontrarán en equilibrio térmico, y si tienen temperaturas diferentes no se encontrarán en equilibrio térmico al ponerlos en contacto por medio de una pared diatérmica.

Algo hemos avanzado. Sabemos ahora que la temperatura debe incluirse entre las propiedades que se usan para describir los diferentes estados de cualquier sistema, y tenemos, además, un procedimiento para saber si las temperaturas de dos sistemas son iguales o diferentes. Sin embargo, esto no es suficiente para nuestros propósitos de cuantificar lo frío o lo caliente, pues ignoramos aún la manera de averiguar cuál es la temperatura de un sistema en cualquiera de uno de sus estados posibles, y esto hace inaplicable la afirmación recíproca hecha en la última parte del párrafo anterior. La solución a este problema se encuentra, como veremos a continuación, usando del modo adecuado el concepto de equilibrio térmico y la ley cero de la termodinámica.

Consideremos un sistema cualquiera, escogido arbitrariamente. Si podemos identificar algunos de sus estados posibles midiendo propiedades tales como presión, volumen, longitud, etc., también podremos identificar, usando nombres, símbolos o números, la temperatura de cada uno de esos estados. Por ejemplo, al estado E_0 , con presión P_0 y volumen V_0 le asignaremos la temperatura t_0 ; al estado E_1 , con presión P_1 y volumen V_1 le haremos corresponder la

temperatura t_1 , y así sucesivamente. A este sistema, para el cual podemos identificar sus diferentes estados junto con su correspondiente temperatura, lo llamaremos *termómetro*, y lo usaremos como sistema de comparación para conocer la temperatura de otros sistemas.

Si ahora ponemos en contacto térmico el termómetro con otro sistema y una vez alcanzado el equilibrio térmico podemos identificar, midiendo otras propiedades, el estado del termómetro, esto será suficiente para conocer la temperatura, tanto del termómetro como del otro sistema. En efecto, la temperatura del termómetro la conocíamos previamente para cada uno de sus estados y, por otra parte, puesto que el otro sistema se encuentra en equilibrio térmico con un estado particular del termómetro, por definición la temperatura del otro sistema debe ser igual a la del termómetro en ese estado particular. Por ejemplo, si un sistema se encuentra en equilibrio térmico con el estado E_0 del termómetro, la temperatura de éste será t_0 y la del otro sistema también será t_0 . La ley cero de la termodinámica nos asegura que este procedimiento para "medir" temperaturas es auto-consistente, ya que si dos sistemas diferentes se encuentran en equilibrio con un mismo estado del termómetro, a los dos les asignaremos la misma temperatura, que es la del termómetro en ese estado particular; por otra parte, por la ley cero esos dos sistemas deberán encontrarse en equilibrio térmico entre sí, y deberán tener, en consecuencia, la misma temperatura.

Si bien la selección del termómetro puede hacerse de un modo completamente arbitrario, conviene que el sistema escogido cumpla las condiciones siguientes: a) Que el sistema sea fácilmente reproducible. b) Que sus estados sean fácilmente identificables. Puesto que los diferentes estados del termómetro se identifican midiendo algunas (en general basta sólo una) de sus propiedades, la segunda condición implica que por lo menos una de las propiedades del termómetro sea fácilmente medible. A esta propiedad, que nos sirve para identificar los diferentes estados del termómetro escogido la llamaremos *propiedad termométrica*. Dependiendo del tipo de termómetro, se puede escoger como propiedades termométricas: el volumen

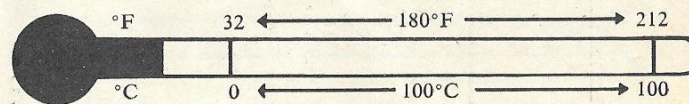
(V) de un gas a presión constante; la presión (P) de un gas a volumen constante; la resistencia eléctrica (R) de un alambre a presión y tensión constantes y, finalmente, la longitud (L) de una columna de líquido en un tubo capilar.

5. ESCALAS DE TEMPERATURA

Sólo nos resta por discutir el procedimiento para asignar valores a la temperatura de los diferentes estados de un termómetro, o sea, la manera como se determina una *escala de temperaturas*. Aún cuando la invención del termómetro se atribuye al inventor griego Herón, y aunque Galileo ya había construido su termoscopio, no fue sino hasta el siglo XVIII cuando se construyeron los primeros termómetros de mercurio y se introdujeron las escalas de temperatura que se usan en la actualidad, las llamadas escala Fahrenheit y escala Celsius o centígrada. En ambos casos, lo que se hace es asociar cambios fijos en la propiedad termométrica con cambios fijos en la temperatura.

En 1714, el físico alemán Gabriel D. Fahrenheit construyó el primer termómetro de mercurio e introdujo la escala de temperatura que ahora lleva su nombre. La

Figura 8



Graduación de un termómetro en escalas Fahrenheit y centígrada.

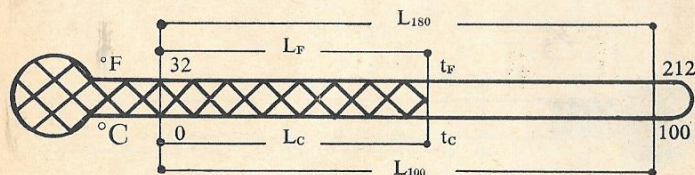
propiedad termométrica usada es la longitud de una columna de mercurio en un tubo capilar, y se usan dos puntos fijos para establecer la escala. Cuando el termómetro se encuentra en equilibrio con hielo "fundente" se le asigna arbitrariamente la temperatura 32 a ese estado

particular del termómetro, y se marca la longitud de la columna de mercurio. Cuando el termómetro está en equilibrio con agua "hirviente" a presión de una atmósfera, se le asigna al termómetro la temperatura 212 y se marca de nuevo la longitud de la columna. La distancia entre las dos marcas se divide en 180 intervalos iguales, y a cada uno de éstos se le llama un *grado fahrenheit*, ($^{\circ}\text{F}$).

Para determinar la llamada escala Celsius, o centígrada, introducida en 1742 por el astrónomo sueco Andrés Celsius, se procede en una forma enteramente análoga. Los puntos fijos son los mismos, pero se asigna el valor 0 a la temperatura del hielo fundente y el valor 100 a la del agua hirviente. La longitud entre las dos marcas correspondientes se divide en 100 intervalos iguales, y a cada uno se le llama un *grado centígrado*, ($^{\circ}\text{C}$).

La equivalencia entre una temperatura medida en grados fahrenheit y la misma temperatura medida en grados centígrados, se puede encontrar muy fácilmente si se toma en cuenta el hecho de que, en ambos casos, lo que se hace es establecer una proporcionalidad entre la longitud de la columna de mercurio y la temperatura. Consideremos, pues, dos termómetros iguales o, mejor aún,

Figura 9



Comparación de una misma temperatura medida en escalas Fahrenheit y centígrada.

un termómetro graduado en ambas escalas. Sea L_F la longitud de la columna de mercurio, medida desde el punto más bajo (32°F), cuando la temperatura que marca el termómetro es $t_F^{\circ}\text{F}$, y sea L_{180} la longitud correspondiente cuando la temperatura es 212°F . Análogamente, sea L_C

la longitud de la columna cuando la temperatura es t_C , y sea L_{100} la correspondiente cuando la temperatura es 100°C . Se puede establecer entonces las proporciones siguientes entre diferencias de temperatura y longitudes de la columna de mercurio.

$$\frac{t_C}{100} = \frac{L_C}{L_{100}} \quad \frac{t_F - 32}{212 - 32} = \frac{L_F}{L_{180}}$$

Ahora bien, como los puntos fijos son los mismos para las dos escalas y, además, se están comparando las temperaturas correspondientes a un mismo estado del termómetro, es inmediato que $L_F \div L_{180} = L_C \div L_{100}$ y en consecuencia

$$\frac{t_C}{100} = \frac{t_F - 32}{180}$$

Despejando finalmente de esta ecuación ya sea a t_C o a t_F , se obtiene las llamadas ecuaciones de transformación entre la escala centígrada y la Fahrenheit.

$$t_C = \frac{5}{9} (t_F - 32) \quad t_F = \frac{9}{5} t_C + 32 \quad (1)$$

Por ejemplo, si la temperatura en la escala Fahrenheit es 122°F , el valor correspondiente en la escala centígrada sería

$$t_C = \frac{5}{9} (122 - 32) = \frac{5}{9} (90) = 50^{\circ}\text{C}$$

Análogamente, para una temperatura de 40°C el valor correspondiente en la escala Fahrenheit sería

$$t_F = \frac{9}{5} (40) + 32 = 72 + 32 = 104^{\circ}\text{F}.$$

Tanto en la escala de Fahrenheit como en la centígrada es posible tener temperaturas negativas. En este caso, la conversión de una escala a la otra se hace también usando las ecuaciones (1), pero tomando en cuenta el signo de la temperatura. Por ejemplo, si la temperatura es -40°C , el valor correspondiente en la escala fahrenheit sería

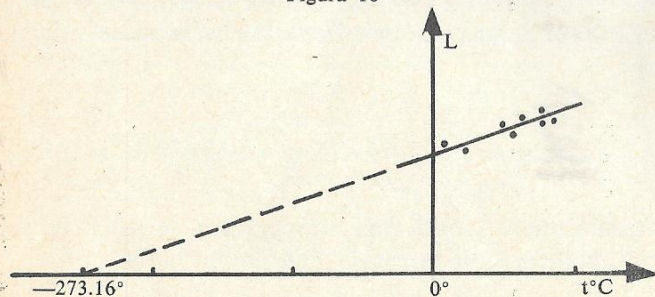
$$t_f = \frac{9}{5}(-40) + 32 = -72 + 32 = -40^{\circ}\text{F}.$$

Consideremos ahora un termómetro de aire a presión constante, graduado en escala centígrada, y para el cual la propiedad termométrica es la longitud de la columna de aire encerrada en un tubo y mantenida a presión constante (por ejemplo, a la presión atmosférica). Si se mide para diferentes temperaturas las longitudes correspondientes de la columna de aire, se obtiene una tabla del tipo siguiente

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-15	-5	0	5	15	25
Longitud (cm)	9.5	9.8	10.1	10.2	10.6	11.0

Con estos datos se puede construir una gráfica en la cual cada pareja de valores de temperatura y su longitud correspondiente definen un punto. Se encuentra que los puntos así trazados caen aproximadamente sobre una línea

Figura 10



Extrapolación al cero absoluto.

recta, y si esta recta se "extrapola", o sea, se continúa hacia la región de temperaturas negativas, resulta que a una temperatura de -273.16°C correspondería un volumen (o longitud de la columna de aire) igual a cero. A esta temperatura de -273.16°C se le llama *temperatura del cero absoluto*. Cabe señalar que el valor que se obtiene para la temperatura del cero absoluto es prácticamente independiente del tipo de gas que se use como termómetro.

El resultado anterior se aprovecha para definir otra escala de temperaturas, la llamada *escala absoluta* o *escala de Kelvin*. El grado Kelvin se define en la misma forma que el centígrado, o sea, entre la temperatura del hielo fundente y la del agua hirviendo hay 100 grados Kelvin ($^{\circ}\text{K}$). La única diferencia entre las dos escalas consiste en que el cero de la escala absoluta coincide con el cero absoluto. En otras palabras, para convertir una temperatura absoluta (T) a temperatura centígrada (t_c) o viceversa, bastará restar o sumar 273.16.

$$T (^{\circ}\text{K}) = t_c + 273.16, \quad t_c = T - 273.16 \quad (2)$$

Es claro que en la escala absoluta no hay temperaturas negativas.

Cabe señalar que en las tres escalas de temperatura que hemos discutido, a un cuerpo caliente (en el sentido usual de la palabra), le corresponde una temperatura mayor que a un cuerpo frío. Esto, sin embargo, es consecuencia del modo como hemos establecido las escalas de temperatura, y ya hemos visto que este modo es completamente arbitrario, por lo que bien podrían introducirse escalas de temperatura en las que ocurriera lo contrario; o sea, que a un cuerpo caliente le correspondiera una temperatura menor que la de un cuerpo frío.

Con lo anterior hemos logrado ya nuestro propósito de cuantificar lo frío y lo caliente. Nos basta, para esto, medir la temperatura de un sistema dado, y esta temperatura la podremos medir con tanta precisión como nos dé el termómetro que usemos. Ya estamos entonces en posibili-

dad de comenzar a estudiar el efecto que los cambios de temperatura (calentamiento o enfriamiento) tienen sobre otras propiedades de la materia.

6. DILATACION Y LEYES DE LOS GASES

Un resultado experimental bien conocido, es el hecho de que, en general, los cuerpos se expanden (aumentan su volumen) cuando se calientan, y se contraen (disminuyen su volumen) cuando se enfrían. A continuación vamos a tratar de precisar y cuantificar estos conceptos, y comenzaremos para ello con el caso más sencillo de los cambios en longitud (una sola dimensión, no tres) debidos a cambios en la temperatura.

En general, cuando una variable física experimenta un cambio, mismo que denotaremos por la letra griega delta (Δ), este cambio se define como el valor final menos el valor inicial. Así, hablaremos, por ejemplo del cambio $\Delta L = L_f - L_i$ en longitud, y trataremos de relacionarlo con el correspondiente cambio $\Delta t = t_f - t_i$ en temperatura. Veremos que los cambios en longitud pueden especificarse de una manera independiente de las unidades que se usen para medir longitudes, pero que es necesario especificar la escala de temperaturas que se emplea. El efecto de la temperatura se medirá entonces "por grado centígrado" o "por grado Fahrenheit" y para esto usaremos la notación $/^{\circ}\text{C}$, o bien $/^{\circ}\text{F}$.

Consideremos, para comenzar, una barra, metálica, por ejemplo, cuya longitud inicial es la unidad (un metro, o una yarda, o un pie, etc.). Denotemos ahora con la letra griega alfa (α) el cambio en longitud, medido en las mismas unidades, que experimenta esa barra cuando su temperatura aumenta en un grado; o sea $\Delta L = \alpha$ si $\Delta t = 1^{\circ}$. Cuando el cambio en temperatura es de 2 grados, se encuentra que el cambio en longitud simplemente se duplica: $\Delta L = 2\alpha$ si $\Delta t = 2^{\circ}$, y así sucesivamente. Dicho en otras

palabras, el cambio de longitud es proporcional al cambio en temperatura: $\Delta L = \alpha(\Delta t)$. Ahora bien, si la longitud inicial, en vez de ser la unidad es dos veces la unidad, el cambio en la longitud de la barra será 2α , cuando aumenta en un grado la temperatura, y 4α cuando el cambio en temperatura es de dos grados, etc. En general, si la longitud inicial de la barra es L_i , y el cambio en temperatura es Δt , el cambio en la longitud está dado por

$$\Delta L = L_i \alpha(\Delta t) \quad (3)$$

Al coeficiente α , que mide el cambio en longitud "por unidad de longitud inicial y por grado de cambio en la temperatura", se le llama *coeficiente de expansión lineal*. Nótese que este coeficiente es independiente de las unidades de longitud que se usen. Esto puede verse más claramente, si el resultado anterior se expresa en la forma

$$\Delta L/L_i = \alpha(\Delta t) \quad (4)$$

pues el primer miembro de esta ecuación es una cantidad sin dimensiones que mide "el cambio en longitud por unidad de longitud". Como el segundo miembro de esta ecuación también debe ser una cantidad sin dimensiones, pues de lo contrario la ecuación no sería correcta, resulta que el coeficiente de expansión lineal debe tener dimensiones de recíproco de grado y que depende en consecuencia de la escala de temperaturas; no es lo mismo, por ejemplo, un cambio de 10°C que un cambio en 10°F .

El coeficiente de expansión lineal o de *dilatación lineal*, como también se le llama, es en general muy pequeño. Para sólidos es del orden de 10^{-5} , para líquidos es diez veces mayor, y para gases es aún mayor. La tabla siguiente muestra los valores de este coeficiente para diversos materiales, medidos tanto en la escala centígrada como en la escala Fahrenheit.

Coeficientes de dilatación lineal de algunos materiales

Material	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{F}$
Hierro	0.000012	0.000007
Cobre	0.000017	0.000009
Vidrio común	0.000009	0.000005
Vidrio Pyrex	0.000003	0.000001
Alcohol etílico	0.0011	0.0006
Glicerina	0.0005	0.0003
Petróleo	0.0008	0.0004
Mercurio	0.0002	0.0001

Si pasamos ahora a tres dimensiones, un razonamiento análogo al del caso lineal nos permite expresar el cambio en volumen como función del cambio en temperatura, mediante la ecuación

$$\Delta V = V_f - V_i = V \beta(\Delta t) \quad (5)$$

en la que el coeficiente de proporcionalidad, que denotamos ahora por la letra griega beta (β), se llama *coeficiente de dilatación cúbica*. Se puede demostrar, suponiendo que la dilatación lineal es la misma en todas las direcciones de un material, que entre los coeficientes de dilatación lineal y cúbica de un material cualquiera se cumple, aproximadamente, la relación

$$\beta = 3\alpha \quad (6)$$

Puesto que la densidad está definida como el cociente de la masa entre el volumen, y este último aumenta en general con la temperatura, entonces la densidad disminuirá en general con la temperatura. Si $d_i = m/V_i$ es la densidad inicial, la densidad final d_f estará dada por

$$d_f = \frac{d_i}{1 + 3\alpha} \quad (7)$$

Es interesante mencionar que el agua ordinaria presenta un comportamiento anómalo, pues si se la calienta a

partir de 0°C, su densidad aumenta en vez de disminuir, alcanza un valor máximo alrededor de 4°C y después disminuye, siguiendo el comportamiento "normal" de todos los materiales.

Los gases se comportan también de un modo curioso, pues contrariamente a lo que ocurre con los sólidos y líquidos, el coeficiente de dilatación cúbica es el mismo para todos los gases, y vale 0.00366 en escala centígrada. La fórmula de dilatación cúbica para los gases se puede entonces escribir en la forma

$$V_f = V_i \left[1 + \frac{t_f - t_i}{273.16} \right] \quad (8)$$

ya que 0.00366 es justamente el recíproco de 273.16°C, que es la temperatura absoluta del punto de fusión del hielo. Las temperaturas deben expresarse por supuesto en grados centígrados. Ahora bien, si tomamos como estado inicial $t_i = 0^\circ\text{C}$ y denotamos por V_0 al volumen ocupado por el gas a esta temperatura, la última ecuación toma la forma particular

$$\frac{V_f}{V_0} = \frac{T_f}{T_0} \quad (9)$$

en la que T_f y T_0 denotan las temperaturas absolutas del estado final y del punto de fusión del hielo, respectivamente. Como esta ecuación es completamente general, es también aplicable a cualquier otro estado con volumen V_i y temperatura absoluta T_i ,

$$\frac{V_i}{V_0} = \frac{T_i}{T_0} \quad (10)$$

y combinando estas dos ecuaciones se obtiene finalmente

$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{T_f}{T_i} \quad (11)$$

Esta es la expresión matemática de la *ley de Gay-Lussac*, llamada así en honor de su descubridor, el físico francés Joseph Gay-Lussac (1778-1850). La ley puede enunciarse en la forma siguiente:

Si se mantiene constante la presión, el volumen que ocupa una masa dada de un gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

Si en vez de mantener constante la presión lo que se mantiene constante es el volumen y se miden las variaciones de presión con la temperatura, se encuentra una fórmula de variación que es notablemente semejante a la ecuación (8),

$$P_f = P_i \left[1 + \frac{t_f - t_i}{273.16} \right] \quad (12)$$

en la que las temperaturas también deben expresarse en grados centígrados. Es obvio entonces que esta ecuación puede llevarse a la forma

$$\frac{P_f}{P_i} = \frac{T_f}{T_i} \quad (13)$$

que se conoce con el nombre de *ley de Charles*, pues fue el físico francés Alexandre Charles (1746-1863) quien la enunció por vez primera:

Si se mantiene constante el volumen, la presión ejercida por una masa dada de gas es proporcional a su temperatura absoluta.

Otra ley que rige el comportamiento de los gases fue

descubierta un siglo antes que las dos anteriores, por el irlandés Robert Boyle (1627-1691), y de un modo independiente por el francés Edme Mariotte (1620-1684), y puede enunciarse en la forma siguiente:

Si la temperatura se mantiene constante, la presión ejercida por un gas es inversamente proporcional al volumen que ocupa.

Esta ley de Boyle-Mariotte puede expresarse matemáticamente mediante la ecuación

$$P_f V_f = P_i V_i = \text{constante} \quad (14)$$

Las tres leyes que acabamos de discutir se cumplen aproximadamente para todos los gases reales dentro de ciertos intervalos de temperatura y presión, y se acostumbra resumir en la llamada *ecuación del gas ideal*.

$$\frac{P_f V_f}{T_f} = \frac{P_i V_i}{T_i} = \text{constante} \quad (15)$$

que incluye, como casos particulares, a las tres leyes anteriores, según si el proceso o cambio de estado se efectúa a presión, volumen o temperatura constantes. Conviene, sin embargo, insistir en el hecho de que esta última ecuación es, por definición, la ley que rige el comportamiento de una sustancia imaginaria, a la que se llama *gas ideal* o, mejor dicho, que sólo se cumple rigurosamente para los gases ideales.

Para poder escribir la ecuación de los gases ideales en su forma más usual es necesario recordar antes algunas definiciones fundamentales. Cuando alguna propiedad del sistema en estudio, por ejemplo el volumen, depende de la masa del sistema, se dice que es una *propiedad extensiva*. Si, por lo contrario, una propiedad del sistema es independiente de la masa, entonces se le llama *propiedad intensiva*. Este es, por ejemplo, el caso de la presión y la temperatura.

Para las variables o propiedades extensivas se acostumbra usar en ocasiones, no el valor total, sino otros valores asociados a aquél, y que se hacen en cierta forma independientes de la masa del sistema. Tomaremos como ejemplo el caso del volumen, que es una de las propiedades extensivas más usadas. Pero las definiciones que daremos a continuación son, por supuesto, aplicables a cualquier otra cantidad extensiva. Sea V el volumen ocupado por una masa m de un gas cualquiera, se define entonces el *volumen específico* v por la relación

$$v = V/m \quad (16)$$

Es inmediato que este volumen específico no es otra cosa que el recíproco de la densidad, y que su valor numérico depende del sistema de unidades empleado. Otra variable asociada con el volumen, y que se usa mucho tanto en física como en química, es el llamado *volumen molar* v^* , que está definido por

$$v^* = V/n \quad (17)$$

en la que V es nuevamente el volumen ocupado por una masa m de gas, y n es el número de *moles* del sistema, o sea el cociente entre la masa del gas y su peso molecular M , expresado en las mismas unidades de m .

$$n = m/M \quad (18)$$

Este cociente puede también interpretarse de un modo alternativo y muy útil, si se define previamente otra unidad de masa, el *gramo-mol*,

1 gramo-mol = masa en gramos igual al peso molecular de la sustancia,

o bien, el kilogramo-mol (kg-mol), que es 1,000 veces mayor. Con esto, n puede también interpretarse como la masa del sistema, expresada en g-mol o bien en kg-mol.

Usando el volumen molal, la ecuación de los gases ideales se puede escribir en la forma

$$Pv^* = RT \quad (19)$$

en la que la constante R tiene el mismo valor para todos los gases y se llama *constante universal de los gases*; su valor numérico en unidades MKS es

$$R = 8314.9 \text{ joule / (Kg-mol } ^\circ\text{K)}$$

Es conveniente expresar la ecuación de los gases ideales en algunas de sus formas alternativas. Si se sustituye en (19) la definición (17) para v^* resulta

$$PV = nRT \quad (20)$$

y si en esta ecuación se substituye a su vez la definición (18), se obtiene

$$Pv = RT \quad (21)$$

o bien,

$$PV = mRT \quad (22)$$

en las que

$$R = R/M \quad (23)$$

se llama *constante del gas* y tiene un valor diferente, según sea el peso molecular M del gas de que se trate.

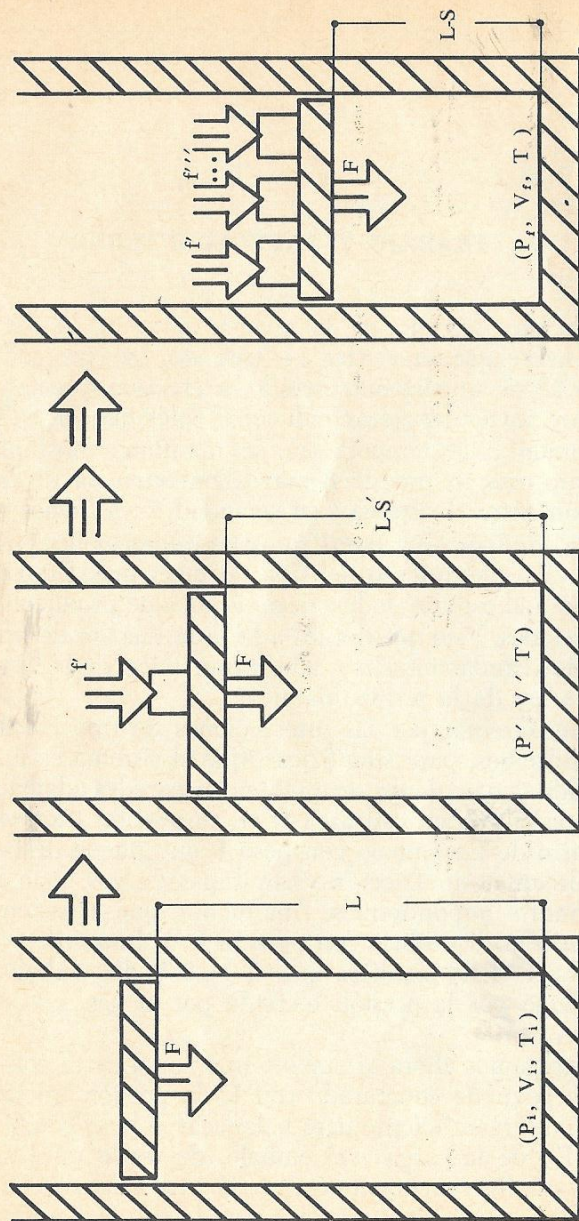
7. TRABAJO Y ENERGIA INTERNA

Ya hemos descrito en la sección anterior la manera como se relacionan entre sí tres de las propiedades (P , V , T) de un sistema, cuando se efectúan procesos de tipo muy particular (en condiciones tales que la presión, el volumen o la temperatura se mantiene constantes). Estos procesos se producen como consecuencia de la interacción entre el sistema y su vecindad, y ya hemos mencionado, también en general, que esas interacciones pueden ser del tipo mecánico o del tipo no mecánico. Procederemos ahora al estudio de los mecanismos que producen esas interacciones. Esto nos llevará a la introducción de nuevos conceptos fundamentales y a la formulación de la llamada primera ley de la termodinámica.

Comenzaremos por las interacciones de tipo mecánico y supondremos, para simplificar, que el sistema es un gas encerrado dentro de un recipiente con paredes adiabáticas, de forma cilíndrica con área A en su sección transversal, y provisto de un émbolo con peso F que puede deslizarse verticalmente, sin fricción y sin fugas de gas, a lo largo del cilindro. Supondremos, finalmente, que el sistema se encuentra en equilibrio con presión P , volumen V y temperatura T . Esto significa que el peso F del émbolo está balanceado por la presión ejercida por el gas, o sea que $F = PA$.

Si agregamos ahora al émbolo una carga extra con peso f' , muy pequeño comparado con F , la presión inicial del gas ya no será suficiente para balancear el peso combinado ($F + f'$) de la carga y el émbolo, de modo que éste se desplazará ligeramente hacia abajo una distancia s , que supondremos muy pequeña comparada con la longitud to-

Figura 11



Proceso casi-estático de compresión.

tal L del cilindro. El desplazamiento termina cuando el gas se encuentra nuevamente en equilibrio con presión P' , volumen V' , temperatura T' , y se cumple la condición de que $F + f' = P' A$. Como el área A del cilindro es siempre la misma, es inmediato que P' es mayor que P , o sea, que se ha comprimido el gas.

El efecto neto de agregar la pequeña carga f' al émbolo ha sido el de producir un proceso de compresión que lleva al sistema del estado inicial (P, V, T) al estado final (P', V', T') . Examinemos nuevamente lo ocurrido, pero ahora desde un punto de vista mecánico. Al agregar la carga f' , se rompe el equilibrio mecánico entre la fuerza F (el peso del émbolo) y la fuerza PA , debida a la presión del gas. Bajo la acción de esa fuerza no balanceada f' , el émbolo y la carga se desplazan juntos una distancia s' hasta que la fuerza $P'A$, debida a la nueva presión del gas, es suficiente para equilibrar mecánicamente al peso combinado $F + f'$ del émbolo y la carga. Pero esto significa, también desde un punto de vista mecánico, que la fuerza $F + f'$ ha sufrido un desplazamiento s' , o sea que se ha producido un *trabajo mecánico* de magnitud $(F + f')s'$. Como hemos supuesto que f' es muy pequeño comparado con F (por ejemplo, que el peso del émbolo fuera 100 gramos y el de la carga agregada de un centígramo), el producto $f's'$ es despreciable comparado con Fs' , y el trabajo efectuado se puede expresar en la forma $w' = Fs' = PA s'$, y como el producto As' es justamente el cambio en volumen $(\Delta v')$, debido a la compresión, resulta finalmente que:

Cuando un gas a presión P experimenta un cambio $\Delta v'$ en volumen, se efectúa un trabajo mecánico de magnitud

$$w' = P(\Delta v') \quad (24)$$

Debe tenerse siempre presente que esta fórmula es sólo aproximada, y que su empleo será tanto más correcto cuanto más pequeño sea el cambio en el volumen.

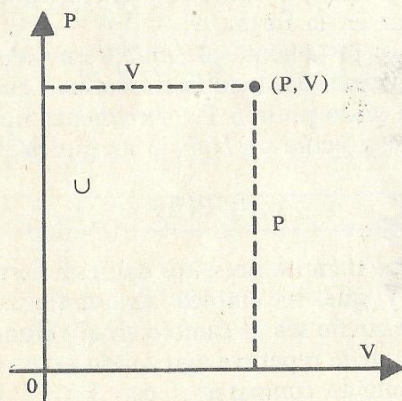
El proceso puede repetirse agregando nuevas cargas (todas muy pequeñas comparadas con F) f'' , f''' , etc. En cada paso sucesivo, el volumen del gas cambiará en $\Delta v''$, $\Delta v'''$, etc., y se efectuarán trabajos w'' , w''' .

Al final de estos procesos sucesivos, el sistema habrá pasado de un estado inicial (P_i, V_i, T_i) a un estado final (P_f, V_f, T_f) . Si la distancia recorrida por el émbolo es $S = s' + s'' + s''' + \dots$, el cambio total en el volumen será $V = \Delta v' + \Delta v'' + \dots = A(s' + s'' \dots) = AS$. Nótese que este cambio en el volumen no tiene que ser pequeño; puede ser de magnitud apreciable comparado con la del volumen inicial. Por otra parte, el trabajo total efectuado al final de estos procesos será

$$W = w' + w'' + w''' + \dots = P_i(\Delta v') + P'(\Delta v'') + \dots \quad (25)$$

Es conveniente, para discusiones posteriores, hacer una representación geométrica de este proceso, y usaremos para ello un *diagrama PV*, o sea, una gráfica en la cual se usan como coordenadas la presión P en el eje vertical y el volumen V en el horizontal. En este *plano PV* cada estado del sistema quedaría representado por un punto con ordenada P y abscisa V . Un proceso que lleva un sistema de un estado (P_1, V_1) a otro estado (P_2, V_2) , estaría representado por el segmento de recta que une al punto (P_1, V_1) con el punto (P_2, V_2) .

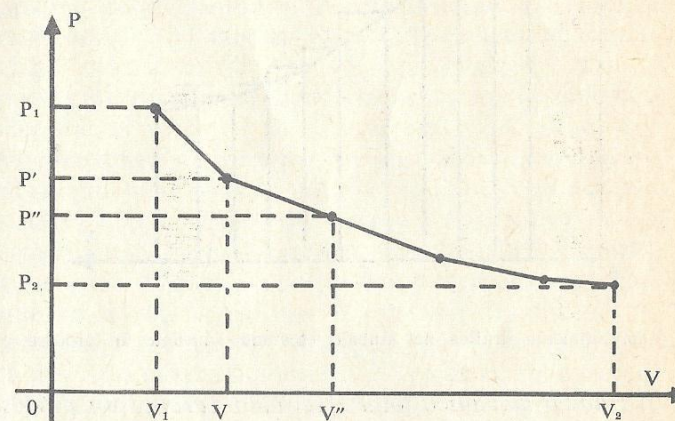
Figura 12



Cada estado de un sistema queda representado por un punto en el plano PV.

Si volvemos ahora al proceso que estábamos discutiendo, y denotamos por $V' = V - \Delta v'$ al volumen alcanzado después del primer paso, y por $V'' = V' - \Delta v''$ al volumen alcanzado en el segundo paso, etc., el proceso completo quedará representado por la colección de puntos (P_1, V_1) , (P', V') , (P'', V'') ..., y por los segmentos de recta que unen a cada punto con el siguiente. En la medida en que los puntos escogidos estén más próximos uno del otro, la línea quebrada se acercará tanto más a una curva continua, que sería la representación gráfica o *curva del proceso*. Una ventaja adicional del diagrama PV es la de

Figura 13

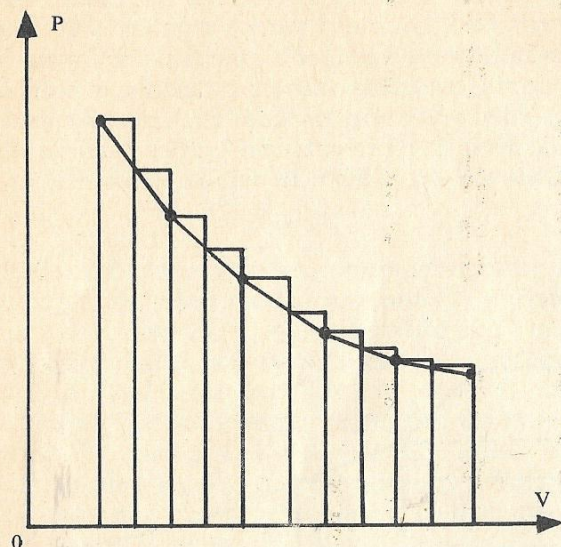


Representación gráfica de un proceso.

permitir interpretar geoméricamente el trabajo efectuado durante el proceso, pues cada término de (25) sería el área del rectángulo cuya altura es la presión del gas al iniciarse el paso, y cuya base es el cambio en el volumen durante el paso. A medida que los puntos intermedios en la representación del proceso se acercan más unos a otros, la suma de las áreas de esos rectángulos se acercaría cada vez más a lo que se llama "área bajo la curva", esto es, el área comprendida entre la curva del proceso, el eje ho-

rizontal del volumen, y las ordenadas en los puntos inicial y final del proceso. De aquí resulta, en consecuencia, que:

Figura 14



Representación gráfica del trabajo efectuado durante un proceso.

El trabajo mecánico total efectuado durante un proceso es igual al área bajo la curva del proceso.

De toda la discusión anterior resulta claro que la causa o interacción que generó el proceso fue directamente la carga no balanceada que se agregó al émbolo en cada paso, o bien, indirectamente, el hecho de que se efectuó un trabajo mecánico, que en el caso discutido fue de la vecindad o del exterior sobre el sistema. Conocemos, además, la manera de evaluar el trabajo total efectuado durante un proceso.

El proceso que hemos discutido con tanto detalle es un ejemplo típico de los llamados *procesos casi-estáticos*, cuya característica principal es la de efectuarse paulatinamente

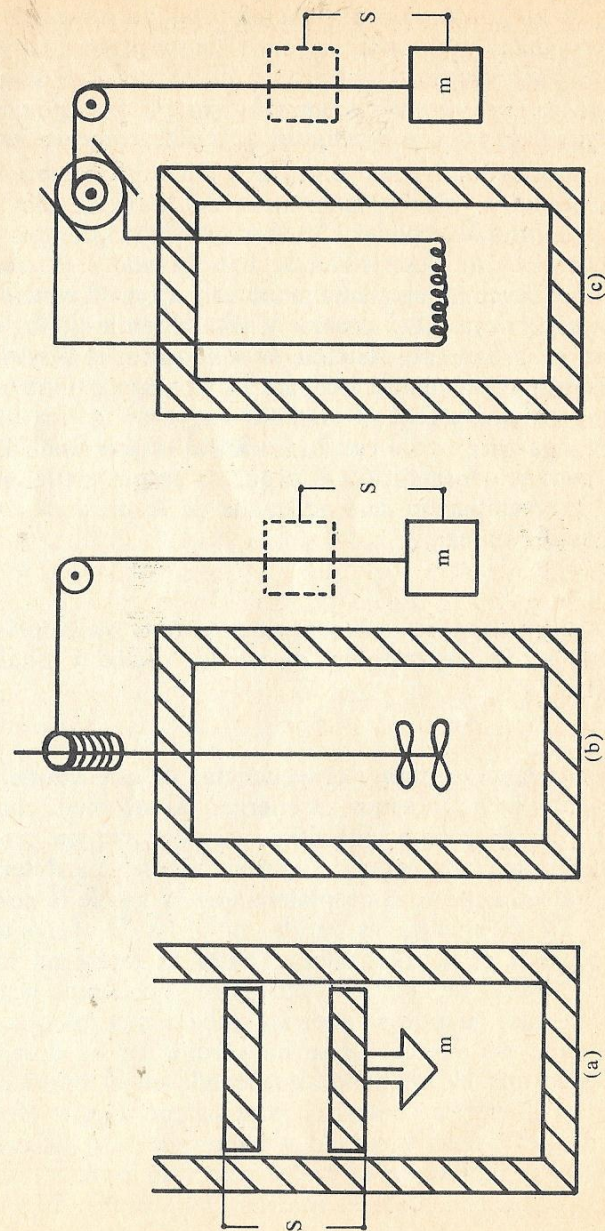
mediante un número muy grande de pasos intermedios; en cada uno de estos pasos las propiedades del sistema cambian en cantidades extraordinariamente pequeñas, de modo que el sistema se encuentra siempre muy próximo a un estado de equilibrio, y es posible hacer su descripción termodinámica especificando el valor de algunas de sus propiedades, tales como presión, volumen y temperatura. Un proceso casi-estático también puede ser representado geoméricamente en un diagrama PV, pues cada uno de los estados intermedios por los que pasa el sistema durante el proceso es un estado de equilibrio, y está representado, en consecuencia, por un punto del diagrama. No todo proceso debe efectuarse necesariamente en condiciones casi-estáticas. El mismo proceso de compresión que llevó al gas del estado (P_i, V_i, T_i) al estado (P_f, V_f, T_f) podría efectuarse empujando bruscamente el émbolo hasta alcanzar el volumen final, y esperando a que el sistema se encontrara nuevamente en un estado de equilibrio. El resultado neto sería el mismo en los dos casos, pues el sistema habría pasado del mismo estado inicial al mismo estado final. Pero al empujar bruscamente el émbolo se generarían diferencias de presión y temperatura, de modo que no se sabría cuál es "la" presión del sistema o "la" temperatura. Dicho en otras palabras, no es posible hacer la descripción termodinámica del proceso, ni representarlo geoméricamente. A un proceso de este tipo se le llama *no casi-estático*.

Regresemos ahora al ejemplo de la compresión casi-estática de un gas. El mismo proceso podría recorrerse en sentido contrario, o sea, efectuar una expansión casi-estática. Bastaría, para esto, ir quitando las cargas en orden opuesto al que se pusieron: primero se quita la última que se puso, después la penúltima, etc. De esta manera, el sistema iría pasando por la misma sucesión de estados que en el proceso original, pero en orden opuesto, primero el último del proceso original, después el penúltimo, etcétera. Además, en cada paso intermedio se efectuaría un trabajo mecánico de igual magnitud que el efectuado en el paso correspondiente del proceso original, sólo que sería un trabajo efectuado por el sistema sobre su

vecindad, ya que las fuerzas se desplazan en sentido contrario (el émbolo sube en vez de bajar). Para distinguir cuándo se efectúa trabajo en un sentido, y cuándo en el contrario, se acostumbra asignarle a uno de ellos un signo algebraico, y el signo opuesto al otro. Esta selección del signo es completamente arbitraria y nosotros adoptaremos la convención siguiente: cuando el sistema recibe trabajo de su vecindad lo consideraremos como positivo, y cuando es el sistema el que efectúa un trabajo sobre su vecindad diremos que el trabajo es negativo. En la compresión, el trabajo sería positivo, y negativo en la expansión.

Cuando se usan exclusivamente medios mecánicos para hacer que en un sistema encerrado por paredes adiabáticas cambie de estado, al trabajo efectuado se le llama *trabajo adiabático*. Este es el caso del ejemplo que discutimos con todo detalle, pues desde el principio dijimos que el sistema estaba encerrado por paredes adiabáticas. Pero el procedimiento de poner o quitar cargas no es el único mediante el cual se puede efectuar un trabajo adiabático. Se podría, por ejemplo, colocar dentro del sistema un conjunto de aspas y hacerlas girar mediante un conjunto de poleas y un peso que cae. También se efectuaría un trabajo si se coloca una resistencia dentro del sistema, y se hace pasar por ella una corriente eléctrica proveniente de un generador accionado por un peso que cae. En fin, siempre que sea posible interpretar la interacción entre un sistema y su vecindad en términos de una fuerza que se desplaza, diremos que el proceso se ha producido o generado por medios mecánicos, y que se ha efectuado un trabajo.

Figura 15



Diversos procedimientos para efectuar trabajo adiabático

De todo lo anterior se concluye que *el trabajo no es una propiedad* de los sistemas en el mismo sentido en que lo son, por ejemplo, la presión o el volumen. Sólo tiene sentido hablar de trabajo en relación con un proceso y en general el trabajo efectuado depende, como ya hemos visto, no sólo de los estados inicial y final del sistema, sino también de la trayectoria o curva del proceso. Hay, sin embargo, una excepción. Numerosos experimentos, que por brevedad no describiremos, han llevado a la conclusión de que el trabajo adiabático es independiente de la trayectoria o curva del proceso y sólo depende de los estados inicial y final del sistema. O sea, que si el proceso se efectúa en condiciones adiabáticas, el trabajo total efectuado será siempre el mismo, sin importar la trayectoria que se siga para ir del estado inicial al estado final. Estos resultados se generalizan en lo que se acepta actualmente como la formulación más adecuada de la primera ley de la termodinámica:

El trabajo adiabático es independiente de la trayectoria del proceso y sólo depende de los estados inicial y final del sistema.

Examinemos algunas consecuencias de este enunciado. El trabajo, como sabemos, es energía. Ahora bien, cuando se efectúa un trabajo adiabático para generar un proceso en un sistema, esa energía "aparentemente" ha desaparecido. Por otra parte, si aceptamos que la ley de la conservación de la energía es válida en todos los fenómenos que ocurren en la naturaleza (hasta la fecha no existe indicio alguno de que no ocurra así), debemos aceptar también que, cuando se efectúa trabajo mecánico contra el sistema, esa energía ni se ha perdido ni ha desaparecido, sino que ha quedado almacenada en el interior del sistema y si, por lo contrario, es el sistema el que efectúa un trabajo sobre su vecindad, esa energía no se ha creado ni se ha generado de la nada, sino que proviene de la energía almacenada en el interior del sistema. El enun-

ciado de la primera ley nos permite (y nos obliga), además, a interpretar estos intercambios de energía (entre el sistema y su vecindad) en términos de una nueva propiedad, a la que llamaremos *energía interna* y que denotaremos por la letra U . Esta energía interna debe ser tal que

$$W(\text{adiabático}) = U_f - U_i = \Delta U \quad (26)$$

o sea, que el trabajo adiabático efectuado durante un proceso es igual al cambio en la energía interna del sistema. Procediendo de esta manera, no sólo es posible interpretar de un modo coherente un gran número de resultados experimentales, sino que también se "salva" la ley de la conservación de la energía.

8. CALOR Y CONSERVACION DE LA ENERGIA

Examinemos ahora los procesos que se efectúan por medios o procedimientos no mecánicos, o sea aquéllos en los que la interacción entre el sistema y su vecindad no puede interpretarse en términos de una fuerza que se desplaza. Un ejemplo típico de estas interacciones no mecánicas se tiene en lo que ocurre al poner en contacto térmico dos sistemas con temperaturas diferentes: el estado de ambos sistemas cambia hasta que se igualan las temperaturas y se alcanza el equilibrio térmico. En un intento para poder comprender, cuantificar y estudiar las interacciones no mecánicas, se introdujo el término "calor" dentro del esquema general de la termodinámica, adoptándose para ello la llamada definición calorimétrica:

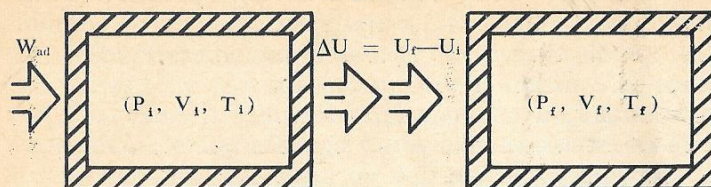
Calor es aquello que se intercambia entre dos sistemas en virtud exclusivamente de la diferencia de temperatura entre ellos.

Por trivial y vaga que parezca esta definición, es, sin embargo, suficiente para cuantificar el calor, medir sus efectos e interpretar numerosos fenómenos que caen dentro del dominio de la llamada "calorimetría". De hecho, fue el estudio de la calorimetría lo que evolucionó hasta llegar finalmente a la formulación moderna de la termodinámica. Nosotros adoptaremos, sin embargo, el procedimiento contrario: primero interpretaremos el calor en términos de la primera ley de la termodinámica y de la ley de la conservación de la energía, y después haremos algunas consideraciones de tipo calorimétrico.

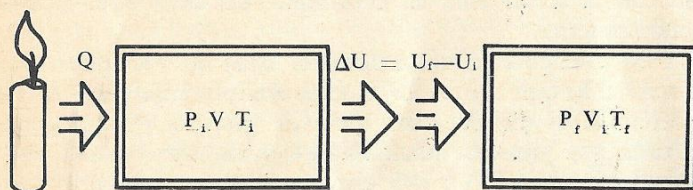
Si la frontera de un sistema es de tal naturaleza que se impide toda interacción de tipo mecánico, pero se permite otro tipo de interacción (paredes diatérmicas rígidas), al poner en contacto al sistema con otro sistema (puede ser su vecindad) a temperatura diferente, el estado del sistema en estudio cambia y esto significa que se ha efectuado una interacción de tipo no mecánico. Por otra parte, si a ese mismo sistema se le pone en contacto con otro a la misma temperatura, entonces no hay cambio en el estado y se mantiene el equilibrio. O sea, que la interacción de tipo no mecánico sólo ocurre cuando hay una diferencia de temperaturas entre el sistema y su vecindad, lo cual está de acuerdo con la definición de calor que dimos anteriormente.

Para averiguar la naturaleza de estas interacciones examinemos lo que ocurre en el experimento siguiente: Consideremos un sistema, una masa de gas, por ejemplo, encerrada por paredes adiabáticas rígidas, cuyo estado inicial es (P_i, V_i, T_i) y con energía interna (que no conocemos) U_i . Si le suministramos energía a este sistema, efectuando sobre él un trabajo adiabático de magnitud W_{ad} , el estado del sistema cambiará a (P_f, V_f, T_f) y su energía interna tendrá un nuevo valor U_f (que tampoco conocemos). Ahora bien, aunque no conocemos los valores de la energía interna, sabemos, por la primera ley de la termodinámica, que el cambio en energía interna es $W_{ad} = U_f - U_i$, y este cambio sí lo conocemos, pues se puede medir directamente. Consideremos ahora a esa misma masa de gas, en el mismo estado inicial (P_i, V_i, T_i) y energía interna U_i , pero encerrado ahora por paredes diatérmicas rígidas. Acercando el sistema a un cuerpo caliente o a una flama, es posible cambiar su estado y, de hecho, se puede hacer que llegue al mismo estado final que en el experimento anterior, o sea al estado (P_f, V_f, T_f) , y como la energía interna es una propiedad que sólo depende del estado del sistema, y no del procedimiento o camino por el cual el sistema llegó a ese estado, tendremos que también ahora la energía interna del sistema es U_f .

Figura 16



Cambio de estado mediante trabajo adiabático.



Cambio de estado mediante absorción de calor.

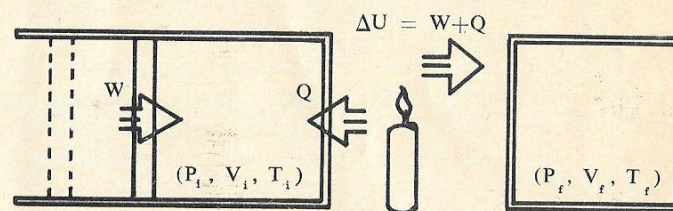
El mismo cambio de estado puede lograrse mediante trabajo adiabático o suministrando calor al sistema.

Si examinamos ahora los dos experimentos en conjunto, podemos desde luego afirmar que es posible efectuar el mismo cambio de estado sobre un sistema, ya sea por medios mecánicos o por medios no mecánicos (suministrando calor). Pero hay algo más: en el experimento adiabático el sistema absorbió energía en forma de trabajo adiabático y esto tuvo como consecuencia un cambio $U_f - U_i$ en la energía interna del sistema. Por otra parte, en el experimento no adiabático el sistema también cambió su energía interna en $U_f - U_i$, sin que aparentemente se le haya suministrado energía. Si queremos nuevamente "salvar" la ley de conservación de la energía nos vemos obligados a admitir que al suministrar calor al sistema lo que estamos haciendo, de hecho, es suministrarle energía, aunque no directamente en forma de energía mecánica. Esto nos lleva a la llamada definición termodinámica del calor.

El calor es energía que se intercambia por medios no mecánicos.

Sólo nos resta por considerar el caso combinado en que el sistema intercambia al mismo tiempo calor y trabajo mecánico. Sea pues el mismo sistema que hemos considerado antes, en un estado inicial (P_i, V_i, T_i) y energía interna U_i , pero encerrado ahora por paredes diatérmicas no rígidas, de modo que se le puede suministrar al mismo tiempo calor y trabajo mecánico. Si se hace que el sistema pase al mismo estado final que en los casos anteriores y se mide el trabajo mecánico W que se le ha suministrado,

Figura 17



Cambio de estado producido por el efecto combinado de trabajo y absorción de calor.

se encuentra que éste es diferente al trabajo adiabático W_{ad} . Como, por otra parte, el cambio de estado es el mismo, el cambio en energía interna $U_f - U_i$ es también el mismo (igual al trabajo adiabático). En consecuencia, para que se cumpla la ley de la conservación de la energía debemos admitir que el sistema no sólo recibió la energía W en forma de trabajo, sino que al mismo tiempo absorbió otra cantidad de energía Q , en forma de calor, y tal que se cumpla la condición

$$U_f - U_i = W + Q \quad (27)$$

la cual se considera como la expresión matemática de 1

primera ley. Hagamos, para terminar esta sección, algunos comentarios sobre la última ecuación. En algunos cursos elementales se acostumbra afirmar que la ecuación (27) es la formulación de la primera ley de la termodinámica, con el comentario adicional de que es la ley de la conservación de la energía. Esto último es cierto, pues ya hemos visto que, efectivamente, dicha ecuación expresa la conservación de la energía en termodinámica. Pero expresa mucho más, pues lleva implícito el hecho de que el calor es energía que se intercambia por medios no mecánicos, además de demandar en cada paso el cumplimiento de la ley de conservación de la energía. Sólo entonces adquiere la ecuación (27) un significado físico claro y preciso.

9. CALORIMETRIA

Antes de pasar al estudio de otros conceptos fundamentales de la termodinámica, es conveniente discutir, aunque sea someramente, la calorimetría o medición de la cantidad de calor. Dos comentarios son pertinentes a este respecto. 1º) El "calor" o la "cantidad de calor" no es una propiedad de la materia; al igual que en el caso del trabajo, sólo tiene sentido hablar del calor en relación con un cambio en el estado de un sistema. Una vez terminado el proceso, ese calor intercambiado se manifiesta sólo como un cambio en la energía interna del sistema, y deja de existir como calor. 2º) Puesto que el calor puede entrar o salir de un cuerpo, es necesario distinguir un caso del otro y se adopta para esto la misma convención que para el trabajo: el calor que entra a un cuerpo se considera positivo y el que sale como negativo.

Como ocurre para cualquier otra magnitud física, también para medir la cantidad de calor es necesario adoptar alguna unidad de medida. Parecería lógico, puesto que el calor es energía, que se usaran unidades de energía para medirlo. Sin embargo, y pese a todas las recomendaciones y acuerdos suscritos en conferencias internacionales, continúa usándose una unidad de calor basada en el efecto que la absorción de calor produce sobre la temperatura de una masa dada de agua, que data de la época en que el calor era considerado como un flúido misterioso, el *calórico*, el cual se suponía que pasaba del cuerpo caliente al frío hasta que se igualaban las temperaturas o dejaban de estar en contacto térmico.

Esta unidad de calor, llamada *caloría*, se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de

un gramo de agua de 14.5 a 15.5°C, a la presión de una atmósfera. También se usa mucho un múltiplo de esta unidad, la *kilocaloría*, que es mil veces mayor.

El mismo proceso que sirve para definir la caloría puede lograrse suministrando a un gramo de agua una cierta cantidad J de trabajo adiabático. La determinación del valor de J marca toda una época en la historia de la física, época que se inició con los trabajos del industrial inglés Jaime Prescott Joule (1818-1889) quien fue el primero en establecer la relación entre la unidad de calor y la de energía. El valor que se acepta actualmente para la constante J , que se llama constante de Joule, o *equivalente mecánico del calor* es

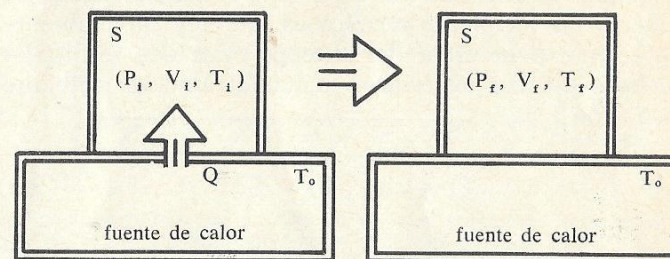
$$J = 4.185 \text{ joule /caloría} \quad (28)$$

Bastará entonces multiplicar por J cualquier cantidad de calor expresada en calorías, para tener su equivalente en joule, o bien, dividir entre J cualquier cantidad de calor expresada en joule, para tener su equivalente en calorías.

Será suficiente describir unos cuantos experimentos para darse cuenta de la importancia que tiene el poder medir la cantidad de calor absorbida o cedida por un cuerpo. Si se ponen en contacto térmico dos masas iguales de agua con temperaturas iniciales T_1 y T_2 , respectivamente, se encuentra que la temperatura final de equilibrio es exactamente el promedio de esas dos temperaturas, $T_f = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$. Pero, en cambio, si se ponen en contacto térmico dos masas iguales de sustancias diferentes, la temperatura final de equilibrio ya no resulta ser el promedio de las temperaturas iniciales, ya que su valor depende de las sustancias de que se trate. Esto plantea el problema de averiguar la manera como la absorción o emisión de calor, y el efecto de éste sobre el cambio en temperatura, dependen de la naturaleza del sistema. Antes de tratar este problema es conveniente, sin embargo, introducir el concepto de recipiente térmico.

Un sistema que puede absorber o emitir calor en cantidades ilimitadas sin que "se altere sensiblemente su temperatura" se llama *fente de calor* o *recipiente térmico*, y se le caracteriza por su temperatura. El que absorba o ceda calor dependerá de que se ponga en contacto al recipiente térmico con otro sistema a temperatura mayor o menor que la de aquél. Un mechero de gas encendido,

Figura 18



El estado de un sistema cambia al absorber calor de la fuente, pero el estado de ésta no cambia.

un cubo de hielo de grandes dimensiones y un estanque lleno de agua, son buenas aproximaciones a un recipiente térmico que, por lo demás, es un concepto ideal, pues todos los sistemas son afectados en mayor o menor grado por la absorción o cesión de calor; la clave está en aquello de que no se afecte sensiblemente su temperatura.

Aunque la cantidad de calor intercambiada entre un sistema y un recipiente térmico dependerá de la naturaleza del sistema y de las temperaturas, podemos suponer que dados un sistema y un recipiente térmico, la cantidad de calor intercambiada es proporcional al tiempo que dura el contacto térmico. Si éste se duplica, el calor también se duplicará, etc.

Ya estamos ahora en posibilidad de entender el significado de los experimentos que describiremos a continuación. Si se mide el tiempo requerido para cambiar en ΔT la temperatura de un sistema, se encuentra que se requiere

un tiempo doble para cambiar en $2\Delta T$ la temperatura de ese mismo sistema, un tiempo triple para triplicar el cambio en la temperatura, etc. Esto significa que la cantidad de calor absorbida o cedida por el sistema es directamente proporcional al cambio en temperatura. Por otra parte, si se miden los tiempos requeridos para producir un mismo cambio en la temperatura sobre masas diferentes de una misma sustancia, se encuentra que el tiempo es el doble si la masa se duplica, el triple si la masa se triplica, etc. O sea, que la cantidad de calor intercambiada entre un sistema y un recipiente térmico es también directamente proporcional a la masa del sistema. Los dos resultados anteriores pueden expresarse matemáticamente mediante la ecuación

$$Q = c m (T_f - T_i) \quad (29)$$

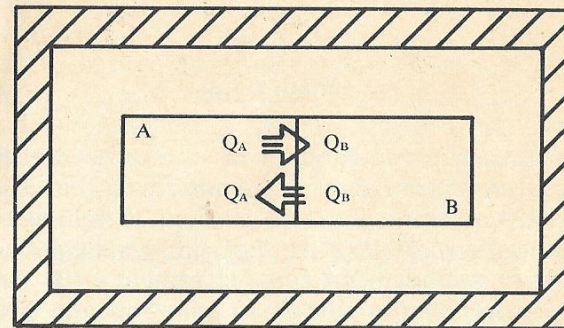
en la que T_i , T_f y m son, respectivamente, las temperaturas inicial y final y la masa del sistema. A la constante de proporcionalidad c se le llama *calor específico*, y mide la cantidad de calor requerida para cambiar en un grado la temperatura de una unidad de masa de cualquier sistema.

El calor específico es, en general, diferente para diferentes sustancias y aún cuando bajo ciertas condiciones se le puede considerar como una constante característica de cada material, su valor depende en general de la temperatura y de otras propiedades del sistema. Se ha encontrado, además, que el calor específico es diferente según si el intercambio de calor se efectúa a presión constante o a volumen constante, y de aquí que sea necesario distinguir entre el *calor específico a presión constante* (c_p) y el *calor específico a volumen constante* (c_v). Por ejemplo, para el cobre a 250°K , $c_p = 5.65$ y $c_v = 5.52$ caloría /mole- $^\circ\text{C}$.

Aun cuando no discutiremos con detalle el llamado calorímetro y sus usos, describiremos brevemente el principio en que se basa su funcionamiento. El *calorímetro* es por definición un sistema perfectamente adiabático, esto es, que se puede intercambiar trabajo, pero no calor, entre

el interior del calorímetro y su vecindad. Si introducimos

Figura 19



En el interior de un calorímetro el calor cedido por un cuerpo es absorbido íntegramente por el otro.

en el calorímetro dos sistemas a temperaturas diferentes, cada uno de ellos evolucionará hacia un estado de equilibrio y, una vez alcanzado este equilibrio, cada uno de esos sistemas habrá sufrido cambios en su energía interna que denotaremos por $\Delta U_A = Q_A + W_A$ y $\Delta U_B = Q_B + W_B$. Ahora, si consideramos a los dos sistemas A y B en conjunto como un solo sistema, el cambio en la energía interna de este sistema será $\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B$.

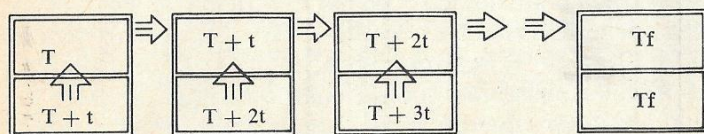
O sea, $\Delta U = Q_A + Q_B + W_A + W_B$. Pero $W_A + W_B$ representa el trabajo intercambiado entre el sistema compuesto y el exterior, y por tratarse de un calorímetro éste es un trabajo adiabático y por la definición de energía interna debe tenerse $\Delta U = W_A + W_B$. En consecuencia, $Q_A + Q_B = 0$. O sea, que en el interior de un calorímetro el calor absorbido por un cuerpo es igual al calor cedido por el otro cuerpo. Si por algún procedimiento puede medirse una de estas cantidades de calor, automáticamente se conoce también la otra.

10. PROCESOS

A continuación estudiaremos las características de algunos procesos particulares. Nos interesará, en especial, la relación que exista entre la presión, el volumen y la temperatura; entre el calor y el trabajo intercambiado entre el sistema y su vecindad, así como el cambio en la energía interna del sistema durante el proceso. Supondremos que en todos los casos el sistema es una masa m de un gas, y que los calores específicos se mantienen constantes durante el proceso.

Antes de discutir los casos particulares, es conveniente describir el modo como debe efectuarse el intercambio de calor para que el proceso pueda ser descrito termodinámicamente. La situación en este respecto es enteramente análoga a la que se presentó en el caso del trabajo. Si la diferencia de temperaturas entre el sistema y la fuente de calor es muy grande, puede ocurrir que se establezcan diferencias de temperaturas entre las diversas partes del sis-

Figura 20



Intercambio casi-estático de calor. Es necesario disponer de una colección de fuentes a diferentes temperaturas.

tema, y en estas condiciones ya no se podría hablar de "la" temperatura del sistema; esto, a su vez, tendría como consecuencia el que aparecieran diferencias de presión dentro del sistema mismo, etc. En otras palabras, el sistema no pasaría por estados de equilibrio y no sería posible describir el proceso. Es necesario, entonces, introducir nuevamente el concepto de *proceso casi-estático* (*de intercambio de calor*). La diferencia entre las temperaturas inicial y final del sistema puede ser tan grande como se quiera, pero supondremos que el cambio se efectúa en un número muy grande de pasos sucesivos, poniendo al sistema en contacto térmico, en cada paso, con un recipiente térmico cuya temperatura difiere muy poco de la del sistema, de manera que aunque cambie su estado, este cambio es tan pequeño que se pueda considerar que en todo momento el sistema se encuentra en un estado de equilibrio, con valores bien definidos de sus propiedades. Es claro que si el proceso se efectúa en estas condiciones, no sólo es posible representarlo gráficamente, sino también recorrerlo en sentido contrario pasando por los mismos estados.

Supongamos ahora que se efectúa un proceso casi-estático durante el cual: a) Un sistema pasa de un estado inicial i a un estado final f ; b) Un peso M se desplaza una distancia tal que se produce un trabajo W ; c) Una colección de recipientes térmicos absorbe (o cede) una cantidad Q de calor del (o al) sistema. Si al terminar el proceso es posible invertir el proceso haciendo que el sistema regrese al estado original i pasando por la misma sucesión de estados por los que pasó durante el proceso original; si, además, el peso M regresa a su nivel original, efectuándose un trabajo igual, pero de signo contrario, al del proceso original y, finalmente, si la colección de recipientes térmicos ceden (o absorben) la misma cantidad de calor Q que antes habían absorbido (o cedido); y si todo esto sucede sin que se efectúe ningún cambio en algún otro dispositivo mecánico o recipiente térmico, se dice que el proceso en cuestión es un *proceso reversible*. Mencionaremos, finalmente, que el proceso reversible es un proceso ideal que no ocurre en la naturaleza, o sea, que todos los procesos naturales son *procesos irreversibles*.

10.1 Proceso a volumen constante

En este proceso, llamado también *isocórico* o *isovolumétrico*, no hay cambio en el volumen del sistema. La relación entre las presiones y las temperaturas está dada entonces, para gases, por la ley de Charles (ecuación 13), $P_f/P_i = T_f/T_i$. Puesto que $\Delta V = V_f - V_i = 0$, el proceso estará representado, en un diagrama PV, por un segmento de recta paralelo al eje de las presiones y, además, no se efectuará ningún trabajo durante el proceso, pues $W = P \Delta V = 0$. De la ecuación (27) y del hecho de que el trabajo es nulo, se sigue que el cambio en energía interna es igual al calor intercambiado (necesariamente) durante el proceso, $U_f - U_i = Q$. Finalmente, de la ecuación (29) se concluye que $Q = c_v m (T_f - T_i)$. Si la presión del sistema aumenta, la temperatura también aumentará, y esto implica que el sistema absorbe calor y aumentará en consecuencia su energía interna; éste sería un proceso de calentamiento a volumen constante. En un enfriamiento todo ocurriría a la inversa.

10.2 Proceso a presión constante o isobárico

Ahora es la presión la que no cambia durante el proceso, y para gases la relación entre volúmenes y temperaturas es la ley de Gay-Lussac (ecuación 11), $V_f/V_i = T_f/T_i$. Si la temperatura aumenta, el volumen del sistema también aumentará y se tendrá una *expansión isobárica*. En el caso contrario, se tratará de una *contracción isobárica*. El proceso queda representado en el plano PV por un segmento de recta, paralelo al eje del volumen, y que se extiende del volumen inicial al final. Usando las mismas ecuaciones básicas que en el caso anterior (25, 27 y 29), se encuentra que el trabajo efectuado durante el proceso es $W = P(V_f - V_i)$, que el calor intercambiado está dado por $Q = mc_p(T_f - T_i)$, y el cambio en la energía interna será, por supuesto, la suma de éstos, $U_f - U_i = P(V_f - V_i) + mc_p(T_f - T_i)$. Si el volumen y la temperatura y el volumen aumentan durante el proceso, el sistema absorbe calor y trabajo; en el caso contrario los cede hacia su vecindad.

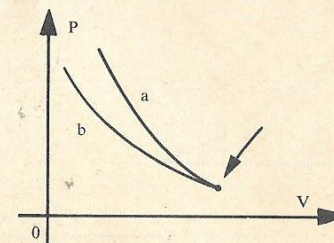
10.3 Proceso isotérmico

La temperatura se mantiene constante durante este proceso. Ahora es la ley de Boyle-Mariotte, para gases, la que relaciona presiones y volúmenes, $P_f V_f = P_i V_i$ (ecuación 14), de modo que si la presión aumenta el volumen disminuye, y viceversa. El proceso está representado en un diagrama PV por un arco de "hipérbola equilátera" y el trabajo efectuado durante el proceso puede calcularse como el área bajo la curva, obteniéndose el resultado $W = P_i V_i \ln(V_f/V_i)$. Ni el calor ni el cambio en la energía interna pueden calcularse directamente para este proceso, pero puede recurrirse a la llamada *ley de Joule*, según la cual, para un gas ideal, el cambio en la energía interna es sólo función del cambio en la temperatura (se dice entonces que el gas es un *gas perfecto*). Resulta entonces que $U_f - U_i = 0$, lo cual permite calcular indirectamente el calor intercambiado usando la ecuación (27), pues si $W + Q = 0$, resulta que $W = -Q$; o sea, si se suministra trabajo al sistema es necesario enfriarlo para mantener la temperatura constante, y viceversa.

10.4 Proceso adiabático o isentrópico

Este es, por definición, un proceso en el cual no se intercambia calor entre el sistema y su vecindad, $Q = 0$.

Figura 21



La inclinación de una adiabática (a) es siempre mayor que la de una isoterma (b) que pasa por el mismo punto.

La representación de este proceso en el plano PV es un arco de "hipérbola generalizada" cuya inclinación en cada punto es siempre mayor que la inclinación de una isotérma que pase por el mismo punto. La ecuación del proceso puede expresarse en la forma $P_f/P_i = (V_i/V_f)^K$, en la que el exponente K es simplemente la relación entre los calores específicos del gas, $K = c_p / c_v$, y es un número mayor que la unidad. El trabajo, calculado también como el área bajo la curva del proceso, resulta ser igual a:

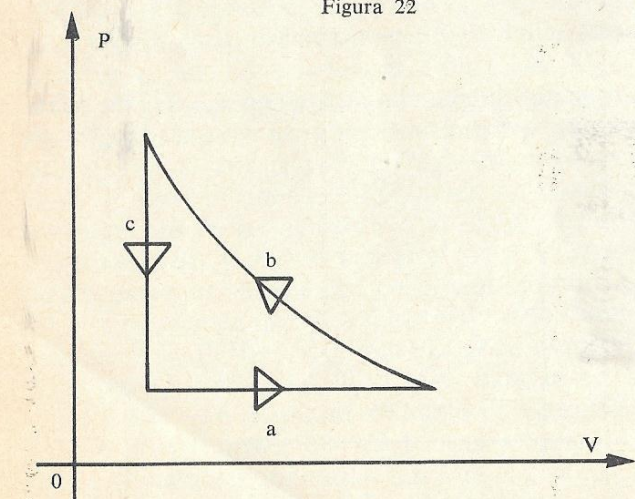
$$W = (P_f V_f - P_i V_i) / (1 - K)$$

Puesto que no hay intercambio de calor, el cambio en la energía interna es igual al trabajo efectuado, $U_f - U_i = W$.

10.5 Ciclos

Cuando un proceso está constituido por una sucesión de procesos combinados de tal manera que el estado inicial del siguiente es el estado final del anterior y, además, el estado final del sistema coincide con su estado inicial, se dice que se ha efectuado un *ciclo*. Cualquier combinación de procesos, con tal que se cierre la trayectoria, forma un ciclo.

Figura 22



Procesos: a) isobárico; b) isotermo; c) isovolumétrico. El conjunto de estos tres procesos forma un ciclo.

Puede tratarse, por ejemplo, de una isobárica, una isotérma y una isovolumétrica, o bien de dos isobáricas y dos isovolumétricas, o de dos adiabáticas y dos isotermas, etc.

Es claro que en un ciclo, puesto que el estado final coincide con el inicial, no hay cambio en la energía interna del sistema. El trabajo y el calor intercambiado durante un ciclo, son por definición, las sumas respectivas de los trabajos y calores intercambiados durante cada uno de los procesos. En un diagrama de TV en área encerrada por el ciclo se presenta el trabajo total efectuado durante el mismo.

11. LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

En cualquiera de sus enunciados, la primera ley de la termodinámica no sólo permite entender y explicar, desde un punto de vista energético, muchos fenómenos naturales; implica, además, la imposibilidad de que ocurran en la naturaleza procesos en los que se viole la ley de la conservación de la energía (incluyendo, por supuesto, al calor como una forma de energía). Esta ley no puede, sin embargo, explicar ciertas asimetrías observadas experimentalmente. Por ejemplo, se puede convertir trabajo en calor, de un modo continuo y con rendimiento de 100%, esto es, todo el trabajo se convierte en calor. El proceso inverso de conversión de calor en trabajo también puede efectuarse: basta hacer operar en ciclos repetidos algún dispositivo adecuado (así funcionan los motores), pero se ha encontrado que en ningún caso se obtiene un rendimiento de 100%, ya que siempre hay una cierta cantidad de calor que, aunque se quiera, no se puede convertir en trabajo. Otro fenómeno natural que presenta las mismas características, es el paso espontáneo de calor de un cuerpo caliente a otro frío; el proceso opuesto también puede producirse, pero no espontáneamente, por lo que es necesario suministrar un trabajo mecánico extra para pasar calor de un cuerpo frío a otro caliente (así funcionan los refrigeradores).

La asimetría en los fenómenos naturales apuntada en el párrafo anterior o, si se prefiere, la imposibilidad, sugerida por la observación experimental, de que ocurran espontáneamente ciertos procesos, se generaliza en otro de los postulados fundamentales de la termodinámica, el cual se conoce con el nombre de *segunda ley de la Termodinámica*. Esta ley puede enunciarse en varias formas, todas ellas equi-

valentes entre sí; mencionaremos aquí dos de estos posibles enunciados, los debidos a Clausius y a Kelvin y Planck.

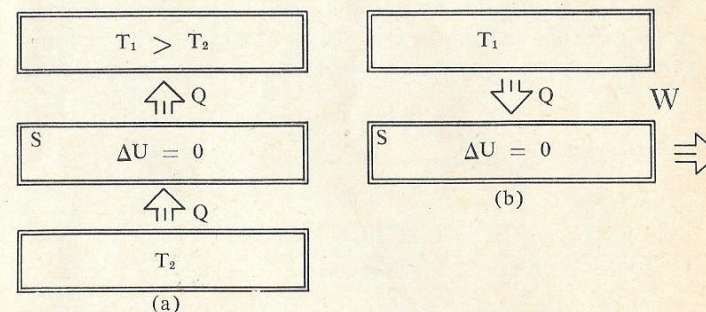
En 1858, el físico alemán Rodolfo Clausius se basó en el célebre trabajo *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego*, publicado por el francés Sadi Carnot en 1828, para enunciar el segundo principio o segunda ley de la termodinámica, en la forma que ahora lleva su nombre:

CLAUSIUS: *Es imposible construir un dispositivo que, operando en un ciclo, tenga como único efecto extraer calor de un cuerpo frío y transferirlo a un cuerpo caliente.*

Casi simultáneamente, el inglés Lord Kelvin (1824-1907), y el alemán Max Planck (1858-1947), enunciaron el mismo principio en una forma equivalente:

KELVIN-PLANCK: *Es imposible construir un dispositivo que, operando en ciclo, tenga como único efecto extraer calor de un cuerpo caliente y convertirlo íntegramente en trabajo.*

Figura 23



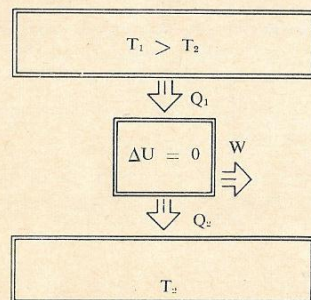
Procesos prohibidos por la segunda ley: (a) es imposible según Clausius; (b) según Kelvin-Planck.

Examinemos algunas consecuencias del enunciado de Kelvin-Planck, y consideremos primero una máquina (el sistema), en cuya operación sólo interviene una fuente

térmica a temperatura T_1 . Puesto que el sistema opera en ciclos, al finalizar cada ciclo el cambio en energía interna es nulo y se tiene, en consecuencia, $W + Q = 0$, en donde W es el trabajo efectuado y Q el calor intercambiado con la fuente. Si sólo se considera la conservación de la energía, sería posible tener $Q > 0$ (el sistema extrae calor de la fuente) y $W < 0$ (el sistema produce una cantidad equivalente de trabajo). Pero esto lo prohíbe explícitamente la segunda ley, así que sólo sería posible $W > 0$ (el sistema absorbe trabajo) y $Q < 0$ (el sistema convierte este trabajo en calor y lo pasa a la fuente). Pero esto último no nos dice nada nuevo: se trata de la conversión de trabajo en calor, que ya sabemos puede efectuarse con rendimiento de 100% y es, además, el proceso inverso al deseado de convertir calor en trabajo.

Es necesario entonces, para que un motor pueda funcionar, que intervengan en su operación por lo menos dos recipientes térmicos, uno a temperatura T_1 , caliente con respecto al sistema, y otro a temperatura T_2 , frío con respecto al sistema. Se tiene entonces, $W + Q_1 + Q_2 = 0$, en la que los calores Q_1 y Q_2 intercambiados con las fuentes caliente y fría no pueden ser simultáneamente negativos, si se quiere que la máquina produzca trabajo ($W < 0$). Además, Q_2 no puede ser positivo, pues esto implicaría un flujo de calor de la fuente fría hacia el sistema, cuya temperatura es mayor, y esto es imposible de acuerdo con la

Figura 24



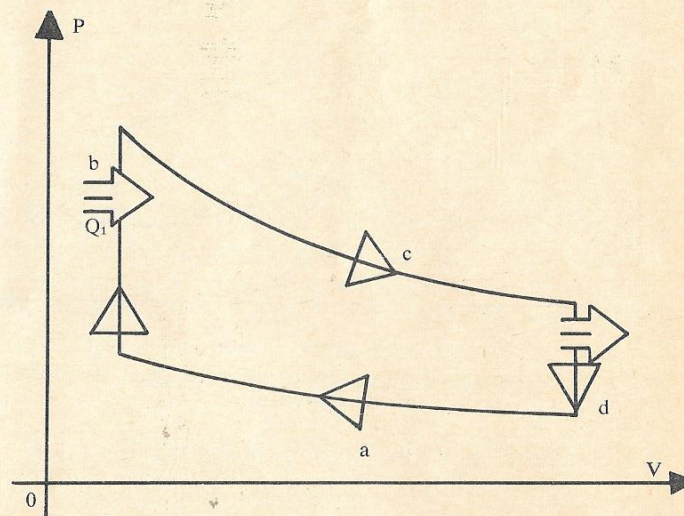
Intercambios de energía en la operación de un motor.

segunda ley. Debe tenerse, en consecuencia, $W < 0$, con $Q_1 > 0$ y $Q_2 < 0$; o sea, que la fuente caliente suministra calor y la fría lo recibe. Como $W < 0$, entonces $Q_1 + Q_2 > 0$ y como Q_2 es negativo, se tiene $Q_1 - |Q_2| > 0$, o bien $Q_1 > |Q_2|$. Lo cual significa que el sistema extrae calor del recipiente caliente, y que parte de este calor lo transforma en trabajo y la otra parte la cede al recipiente frío. El *rendimiento* de la máquina se define por la relación

$$r = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (30)$$

y como Q_2 no es nulo, resulta que el rendimiento es siempre menor que la unidad. Este resultado puede tomarse también como enunciado de la segunda ley.

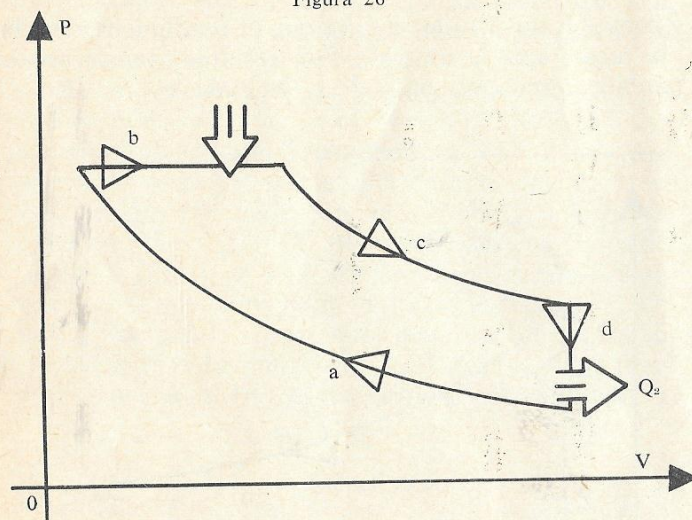
Figura 25



Ciclo Otto para un gas ideal: a y c son adiabáticas, b y d son isovolumétricas.

Como ejemplos de ciclos de operación para motores, son de especial interés los ciclos ideales de Otto y de Diesel, que son la base del funcionamiento de los motores de gasolina y de Diesel, respectivamente. Reducido a sus términos más simples, el ciclo Otto consta de cuatro pasos o procesos. Se comienza con una compresión adiabática, seguida de una compresión isovolumétrica, durante la cual el sistema absorbe calor de la fuente caliente; se lleva después el sistema a su volumen inicial mediante una expansión adiabática, y se regresa finalmente al estado inicial mediante un enfriamiento isovolumétrico, durante el cual el sistema cede calor a la fuente fría. El ciclo Diesel es

Figura 26

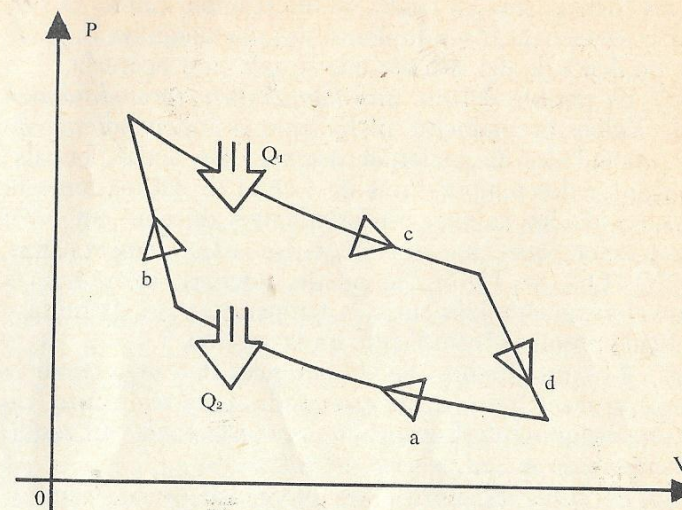


Ciclo Diesel para un gas ideal. a y c son adiabáticas, b es una isobárica y d una isovolumétrica.

muy semejante al Otto, pero la absorción de calor, en vez de hacerse a volumen constante, se efectúa mediante un proceso isobárico.

Otro ciclo, de gran importancia en termodinámica, es el llamado *ciclo de Carnot*, que puede definirse como un ciclo reversible en el que sólo se intercambia calor con dos fuentes. Esto significa que el ciclo consta necesariamente

Figura 27



Ciclo de Carnot para un gas ideal: a y c son isotermas, b y d son adiabáticas.

de dos adiabáticas y dos isotermas. El sistema absorbe calor durante la isoterma a temperatura más alta T_1 y lo cede durante la isoterma a temperatura más baja T_2 .

El ciclo de Carnot es una fuente casi inagotable de conocimientos en termodinámica. Entre los resultados más importantes que puede obtenerse, usando del modo adecuado este ciclo, podemos mencionar los siguientes:

a) Se puede demostrar que la eficiencia de cualquier máquina operando entre dos recipientes a temperaturas diferentes, no puede ser mayor (o sea, que necesariamente es menor o igual) que la de una máquina de Carnot (una máquina que opera con un ciclo de Carnot) operando entre esos mismos recipientes. Este es el llamado *teorema de Carnot*.

b) Se puede también demostrar que la eficiencia de una máquina de Carnot sólo depende de las temperaturas de las fuentes con las cuales se intercambia calor. O sea, que la eficiencia o rendimiento de una máquina de Carnot no depende del sistema que se use para operarla.

c) Es posible definir una *temperatura termodinámica* o de *Kelvin*, propiamente dicha, que es independiente de las propiedades de cualquier sistema. De hecho, la relación entre dos temperaturas de Kelvin se define como la relación de los calores intercambiados durante un ciclo de Carnot que se efectúa entre esas temperaturas, $-(Q_2/Q_1) = T_2/T_1$. Se puede, además, demostrar la equivalencia completa entre la temperatura así definida y la escala absoluta introducida en la sección 5.

d) El cero absoluto puede entonces definirse como la temperatura de una fuente que usada como recipiente frío de una máquina de Carnot no absorbería calor. El rendimiento de la máquina sería de 100%.

e) Permite "descubrir" otra propiedad termodinámica, la *entropía*, cuyos cambios deciden el sentido en que puede o no efectuarse un proceso.

12. CAMBIOS DE FASE

Uno de los efectos más conocidos del intercambio de calor es el cambio de estado de agregación de la materia, o cambios de fase, como se les acostumbra llamar. Algunos de estos cambios de fase nos son muy familiares y de hecho no es necesario "definirlos"; nos limitaremos a señalar algunas de sus características más importantes. Dependiendo de las fases inicial y final del sistema, cada cambio de fase recibe un nombre particular: Al paso de fase sólida a líquida se le llama *fusión*, y al proceso inverso en que el sistema pasa de fase líquida a sólida se le llama *solidificación*. Cuando la fase inicial es líquida y la final es vapor, se tiene un proceso de *vaporización* o *evaporación*; al proceso inverso se le llama *condensación*. Si el sistema pasa directamente de fase sólida a vapor, sin pasar por fase líquida, el proceso se llama *volatilización* o *sublimación*; al proceso inverso también se le llama *sublimación*.

La temperatura a la cual ocurre un cambio de fase depende de la presión, y es una característica de cada material. Por ejemplo, a presión de una atmósfera la temperatura de fusión del hielo es 0°C, la de la plata 960°C y la del tungsteno 3370°C. A la misma presión de 760 mm de Hg, la temperatura de ebullición del agua es 100°C, la del éter 35°C y la de la plata 1950°C. A otras presiones estas temperaturas son diferentes. La tabla siguiente muestra, por ejemplo, algunos valores de la temperatura de ebullición del agua (evaporación) para diferentes presiones en mm de Hg:

P(mm de Hg)	3	4.6	150	760	64300
T _{vap} (°C)	-5	0	60	100	300

Todos los procesos arriba señalados presentan las siguientes características comunes: a) El cambio ocurre a presión y temperatura constantes, o sea que el proceso es isobárico e isotérmico. b) Hay un cambio en el volumen del sistema. c) Es necesario intercambiar calor durante el proceso.

La cantidad de calor Q necesaria para cambiar de fase un sistema depende de la masa m del sistema. A la cantidad de calor $L = Q/m$, por unidad de masa, necesaria para que se efectúe el proceso, se le llama *calor latente* (de fusión, de vaporización, etc.). Este calor latente puede ser positivo o negativo, o sea que a veces es necesario calentar al sistema y otras veces enfriarlo, para que se pueda efectuar el proceso. En general, cuando el volumen de la fase final es mayor que el de la inicial el sistema absorbe calor durante el cambio, y lo cede en el caso contrario. Se ha observado, además, que L depende de la presión a la que se efectúa el cambio de fase o, lo que es equivalente, que a la presión de una atmósfera el calor de vaporización para el agua es 9717, para el ácido clorhídrico 3860 y para el mercurio 14100. El calor de fusión para la plata es de 2630, para el oro 3180 y para el aluminio 1910. Todos estos valores están expresados en calorías entre mole (cal/mole), y bastará dividir en cada caso por el peso molecular del material para obtener el valor correspondiente en calorías por gramo.

13. PROPAGACION DEL CALOR

En todos los fenómenos en los que se intercambia calor, el intercambio implica que una cierta cantidad de calor se propaga o transmite de un sistema a otro, y aún dentro del sistema mismo. Esta breve introducción al estudio de los fenómenos térmicos no quedaría completa si no se dijera algo, aunque sea muy poco, sobre el modo como se efectúa esa propagación. Se ha encontrado experimentalmente que el calor puede transmitirse mediante tres mecanismos de tipo esencialmente diferente: por convección, por conducción y por radiación.

El calor se transmite por *convección* debido a las corrientes que se generan cuando existen diferencias de temperatura entre diferentes partes de un fluido. Esto es lo que ocurre en la atmósfera o cuando se suministra calor a un líquido calentando sólo una cara del recipiente que lo contiene. La propagación por *conducción* ocurre sólo cuando hay contacto directo entre dos cuerpos a temperaturas diferentes. El calor puede también transmitirse en forma de *radiación*; gracias a esto podemos recibir el calor del sol, pues en el vacío no es posible la propagación del calor ni por convección ni por conducción.

Señalaremos, sólo como ejemplo, algunas características de la propagación por conducción. Este es uno de los pocos fenómenos térmicos en los que interviene el tiempo como variable. Se encuentra que para que se pueda transmitir calor por conducción es necesario que exista un *gradiente* de temperatura, esto es, una diferencia de temperaturas entre dos puntos o entre dos de las superficies que limitan un cuerpo. Si la diferencia de temperaturas es ΔT , y la distancia entre las superficies es ΔS , el gradien-

te de temperaturas se define por la relación $G = \Delta T / \Delta S$. La observación experimental muestra que la cantidad de calor que se propaga por conducción es proporcional al gradiente G de temperatura, al área A de la superficie en contacto con la fuente de calor, y al tiempo t que dura el contacto; o sea, $Q = rGA t$. A la constante de proporcionalidad K se le llama *coeficiente de conducción o conductividad térmica*. Este coeficiente puede medirse, por ejemplo, en calorías por centímetro-segundo-grado. Si su valor es grande, el material es buen conductor, si es pequeño se tiene un mal conductor o aislante térmico. Para el cobre $r = 0.92 \text{ cal/cm-s-}^\circ\text{C}$, para el agua el valor es 0.0015, y para el corcho 0.0001.

Un sistema completamente rodeado por un material de baja conductividad pierde o gana calor muy lentamente, es decir, que está casi aislado térmicamente. Para todos los materiales $r > 0$, de modo que no existe la pared adiabática perfecta.

Cuestionario

1. Introducción

1. Dar otros ejemplos de fenómenos o situaciones físicas semejantes a los descritos en la introducción.

2. Definiciones fundamentales

2. Dar algunos ejemplos de sistemas termodinámicos describiendo en cada caso las fronteras respectivas.
3. Discuta algunos casos particulares de paredes que se comporten, aunque sea aproximadamente, como paredes aislantes, adiabáticas y diatérmicas. Indique en cada caso el material usado y el tipo de interacción, mecánica o no mecánica, que permiten o que impiden.
4. Describa algunos casos particulares de procesos.

3. Equilibrio térmico y de la ley cero

5. Si tocamos un objeto con la mano para "saber" si está frío o caliente, lo que podremos afirmar, en realidad, es que dicho objeto está más frío o más caliente que la mano. Con esto en mente, examine de nuevo el experimento de los tres recipientes con agua fría, tibia y caliente. Discuta la posibilidad de afirmar que ambas manos tienen la razón y que esa agua tibia puede estar al mismo tiempo fría y caliente. ¿Fría con respecto a qué? ¿Caliente con respecto a qué?
6. En relación con la discusión de la ley cero afirmamos que "en general se observarán cambios en el estado..." ¿En qué casos no se observaría ningún cambio?

usen, respectivamente, como propiedad termométrica el volumen de un gas a presión constante, la presión de un gas a volumen constante, la resistencia eléctrica de un alambre a presión y tensión constantes, y la longitud de una columna de líquido en un tubo capilar.

5. Escalas de temperatura

8. Transforme a grados Fahrenheit las siguientes temperaturas centígradas: -10 , 0 , 14 , 22 , 36 , 37 , 38 , 40 , 42 .

9. Transforme a grados centígrados las siguientes temperaturas Fahrenheit: -50 , -30 , 0 , 32 , 50 , 70 , 80 , 90 , 100 .

6. Dilatación y leyes de los gases

10. Calcule el cambio en la longitud de una barra de hierro de 10 m de largo cuando su temperatura cambia de -4°C a 39°C . Describa en qué forma debe tomarse en cuenta este efecto cuando se construyen vías de ferrocarril, puentes metálicos y estructuras en general.

11. Explique cómo se transforma el coeficiente de dilatación de la escala centígrada a la Fahrenheit.

7. Trabajo y energía interna

12.—Expresa las unidades en que se mide el trabajo en algunos de los sistemas de unidades que conozca.

13.—Dibuje en un diagrama PV: a) un proceso a presión constante, b) un proceso a volumen constante.

8. Calor y conservación de la energía

14. Si durante un proceso adiabático se efectúa sobre un sistema un trabajo de 3000 joules para lograr un cierto cambio de estado, y si el mismo cambio de estado puede lograrse en un proceso no adiabático efectuando sobre el sistema un trabajo de 1500 joules, diga cuál fue el cambio en la energía interna del sistema, y cuánto calor se le suministró en el proceso no adiabático.

9. Calorimetría

15. Si durante un cierto proceso un sistema absorbió 12000

calorías y se le suministró un trabajo a 3000 joules, diga cuál fue el cambio en la energía interna del sistema al finalizar el proceso.

16. Demuestre que la temperatura final de un sistema formado por dos masas iguales de agua, a temperaturas diferentes y puestas en contacto térmico, es el promedio de las temperaturas iniciales de cada una de esas masas de agua.

17. Describa el funcionamiento de un calorímetro de agua, y el modo como se usa para medir calores específicos.

10. Procesos

18. Calcule el número de calorías necesarias para calentar un litro de agua, de 22°C a 65°C .

19. Calcule el trabajo efectuado durante una compresión isobárica a 2 atmósferas de presión, si el volumen de un gas cambió de un litro a medio litro.

20. Calcule el trabajo efectuado durante una compresión isotérmica si la presión inicial es de una atmósfera y el volumen cambia de un litro a medio litro.

11. La segunda ley de la termodinámica

21. Demuestre que si el ciclo de Carnot se define como un ciclo reversible en el que sólo se intercambia calor con dos fuentes a temperaturas diferentes, entonces el ciclo debe constar necesariamente de dos isotermas (a las temperaturas de las fuentes) y de dos adiabáticas.

12. Cambios de fase

22. Calcule el número de calorías necesarias para evaporar un litro de agua a la presión de una atmósfera.

23. Diga cuál de estos dos sistemas requiere más calor para evaporarse completamente: un litro de agua o un litro de ácido clorhídrico. Recuerde que los calores latentes citados en el texto están expresados en calorías por mole.

13. Propagación del calor

24. Calcule la cantidad de calor transmitida por conducción a través de una lámina de cobre de 10 cm^2 de área 5 cm de espesor, 50°C de diferencia de temperaturas, durante 10 minutos. Calcule también el calor transmitido si la lámina fuera de corcho.

ANUIES

AREA:

CIENCIAS
NATURALES

TEMAS
BASICOS

Genética
Ecología
Mecánica
Evolución
Termodinámica
La Vida Celular
Luz y Microondas
Electromagnetismo
Química Orgánica
Química Inorgánica

Ondas y Oscilaciones
Estructura de la Materia
Diversidad en las Plantas
Diversidad en los Animales